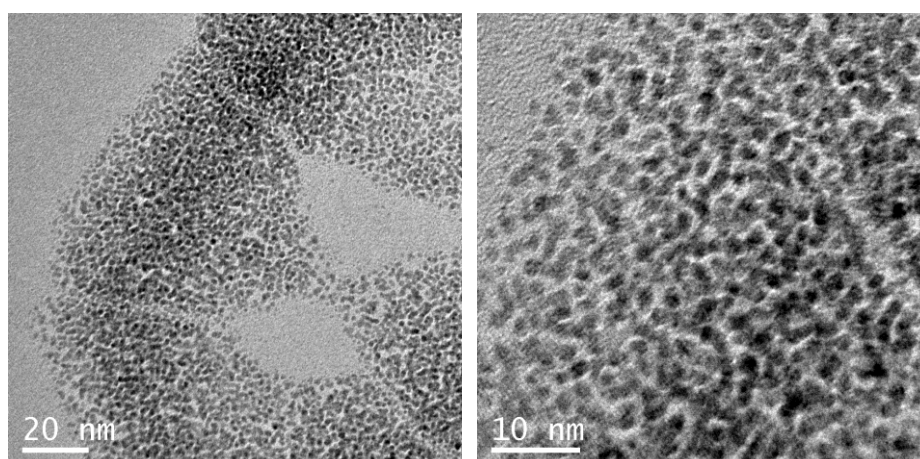


**NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES ESTABILITZADES
EN MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNICO-INORGÀNICS.
APLICACIONS EN CATÀLISI.**



Sílvia Donnici Garcia

Màster en Experimentació Química

Treball de Recerca

Dirigit per la Dra. Adelina Vallribera i el Dr. Alexandr Shafir

Universitat Autònoma de Barcelona

Facultat de Ciències, Departament de Química

2011



DEPARTAMENT DE QUÍMICA

**NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES ESTABILITZADES EN
MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNICO-INORGÀNICS.
APLICACIONS EN CATÀLISI.**

Memòria presentada per aspirar al títol de
Màster en Experimentació en Química,
presenta Sílvia Donnici Garcia.

Dra. Adelina Vallribera

Dr. Alexandr Shafir

Sílvia Donnici Garcia

Bellaterra, 1 de Juny 2011



DEPARTAMENT DE QUÍMICA

Dra. Adelina Vallribera Massó, Titular de Química Orgànica del Departament de Química de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Dr. Alexandr Shafir, Investigador Ramón i Cajal del Departament de Química Orgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona.

CERTIFIQUEN: Que aquesta memòria amb títol **“Nanopartícules metàl·liques estabilitzades en materials híbrids orgànico-inorgànics. Aplicacions en catàlisi”**, presentada per **Sílvia Donnici Garcia** ha estat realitzada sota la nostra direcció en els laboratoris de la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Així mateix, considerant que constitueix treball de Màster en Experimentació Química, autoritzem la seva presentació.

A Bellaterra, 1 de Juny de 2011

Adelina Vallribera Massó Alexandr Shafir

ÍNDEX

<u>PRÒLEG</u>	iii
<u>RESUM</u>	1
1. <u>INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS</u>	2
1.1. La catàlisi homogènia vs. la heterogènia	2
1.2. Les nanopartícules de metalls nobles com a catalitzadors	2
1.2.1. La síntesi de les nanopartícules metàl·liques	3
1.2.2. Caracterització de les nanopartícules metàl·liques	4
1.3. Els materials híbrids orgànico-inorgànics	6
1.3.1. Caracterització dels materials híbrids orgànico-inorgànics	9
1.4. Precedents en el grup	9
1.4.1. Els compostos altament fluorats com estabilitzants de nanopartícules de Pd(0)	10
1.4.2. Els compostos altament fluorats com estabilitzants de nanopartícules de Ru(0) i Rh(0)	17
1.4.3. Els compostos altament fluorats com estabilitzants de nanopartícules de Au(0)	17
2. <u>OBJECTIUS</u>	19
3. <u>RESULTATS I DISCUSSIÓ</u>	20
3.1. Nanopartícules de Rodi i Ruteni	20
3.1.1. Catàlisi amb nanopartícules de Rodi i Ruteni	22
3.2. Nanopartícules d'Iridi	24
3.2.1. Catàlisi amb nanopartícules d'Iridi	28
3.3. Nanopartícules d'Osmi	29
3.3.1. Catàlisi amb nanopartícules d'Osmi	31
3.4. Nanopartícules d'Or	33
4. <u>CONCLUSIONS</u>	53

5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL	54
Consideracions generals	54
Preparació dels estabilitzants	56
Preparació del 2-cloro-4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, 2 .	56
Preparació de 4,6-bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluorodeciltio)- <i>N</i> -(3-(triètoxissilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, 3 .	56
Preparació del 2-cloro-4,6-bis((3-triètoxissilil)propil)tio)-1,3,5-triazina, 10 .	57
Preparació del 4,6-bis((3-triètoxissilil)propil)tio)-1,3,5-triazina-2-tiol, 13 .	57
Preparació dels materials híbrids	58
Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 4 .	58
Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic, 14 (medi aquós).	59
Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 14' (en àcid fòrmic).	59
Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 15 .	59
Preparació de nanopartícules metàl·liques	60
Preparació de nanopartícules de Rodi(0) estabilitzades per 4 (Rh:4, 1:1).	60
Preparació de nanopartícules de Ruteni(0) estabilitzades per 4 (Ru:4, 1:1).	60
Preparació de nanopartícules d'Osmi(0) estabilitzades per 4 (Os:4, 1:1)	61
Preparació de nanopartícules d'Iridi(0) estabilitzades per 4 (Ir:4, 1:1).	61
Preparació de nanopartícules d'Or(0) estabilitzades per 13 (Au:13, 1:1)	62
Catàlisi	62
Assaig de l'activitat catalítica de les nanopartícules de Os i Ir	62
Reacció d'oxidació aeròbica de l'estirè catalitzada per Os _{Np}	62
Reacció d'oxidació aeròbica d'alcohols catalitzada per Os _{Np}	63
Reacció d'alquilació d'amines amb alcohols catalitzada per Ir _{Np}	63

ANNEX

PRÒLEG

Agraïments

Agrair a la Dra. Adelina Vallribera l'oportunitat d'haver pogut fer aquest treball d'investigació en el seu grup, la seva ajuda durant el treball de laboratori i alhora de redactar la memòria. Al Dr. Alex Shafir per tota la seva ajuda i el suport en tot moment durant tot el màster.

Agrair al Servei d'Anàlisi Química, al Servei de Microanàlisi del CSIS de Barcelona, al Serveis Cientificotècnics de la Universitat de Barcelona, al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear i el Servei de Microscòpia Electrònica (en especial al Pablo) ja que sense ells no hauria estat possible realitzar aquest treball

Donar les gràcies a tots els companys de laboratori per l'ajuda durant el treball, els consells i per ensenyar-me a moure'm dins d'un laboratori. A la Sandra, la Lupe i la Nere que em van ajudar durant els primers mesos. Al César i al Jordi, per fer-me somriure cada dia i cada vegada que els veig. Als amics i companys de carrera que hem estat compartint tots aquest anys. I a les meves amigues de tota la vida.

Finalment donar gràcies a la meva mare per tot el seu suport incondicional i la paciència i confiança amb mi i a l'Albert per estar el meu costat en tot moment, ajudar-me sempre que ho he necessitat i fer-me riure quant més ho necessitava.

Abreviatures

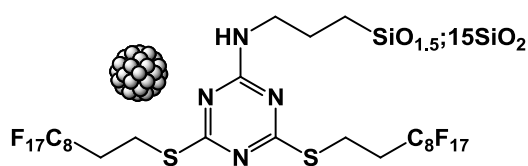
Ø	diàmetre
δ (a RMN)	desplaçament químics
ν (a IR)	frequència
abs. compl.	absorció complexa
AE	anàlisi elemental
anh.	anhidre
aq.	aquós
Ar	aromàtic
atm.	atmosfera
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CG	cromatografia de gasos
¹³ C-RMN	ressonància magnètica nuclear de carboni-13
conv.	conversió
d (a RMN)	doblet
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
ED	<i>Electron Diffraction</i>
Fm	fórmula molecular
h	hores
¹ H-RMN	ressonància magnètica nuclear de protó
HR-MS	espectre de masses d'alta resolució
HR-TEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
IR	espectroscopia d'infraroig
<i>J</i> (a RMN)	constant d'acoblament
M	molar
m (a RMN)	multiplet
Mm	massa molecular
Np	nanopartícula metàl·lica
Pf.	punt de fusió
q (a RMN)	quadruplet
quint (a RMN)	quintet
Rdt.	rendiment
²⁹ Si-RMN	ressonància magnètica nuclear de silici
S _N Ar	Substitució Nucleòfila Aromàtica

T	temperatura
t (a RMN)	triplet
t.a.	temperatura ambient
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TEOS	tetraetoxisilà
TFA	àcid trifluoroacètic
THF	tetrahidrofurà
XRD	X-Ray Diffraction

RESUM

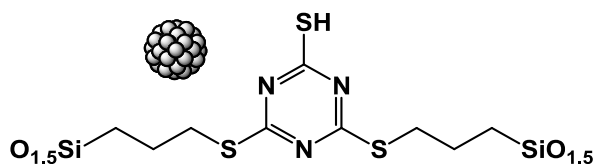
En el present treball de recerca s'ha reproduït la síntesi de nanopartícules de Rh i Ru estabilitzades en el material híbrid orgànic-inorgànic altament fluorat **4** i s'han realitzat estudis de l'activitat catalítica en les reaccions d'hidrogenacions d'arens i hidròlisi de nitrils respectivament.

S'han sintetitzat per primera vegada nanopartícules d'Ir i Os estabilitzades per el material **4**. S'ha assajat l'activitat catalítica de les nanopartícules d'Ir en la reacció d'alquilació d'amines amb alcohols i la de les nanopartícules d'Os en l'oxidació aeròbica de l'alcohol benzílic i de l'estirè.



M_{Np}[4]; M = Ru, Rh, Ir, Os

S'ha sintetitzat un nou monòmer **13**, que mitjançant processos sol-gel ha donat lloc a diversos materials híbrids orgànic-inorgànics i s'han sintetitzat nanopartícules d'Au estabilitzades, **Au_{Np}[13]**.



Au_{Np}[13]

1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS

1.1. La catàlisi homogènia vs. la heterogènia

La catàlisi homogènia presenta una sèrie d'avantatges sobre la catàlisi heterogènia. Els catalitzadors homogenis es poden caracteritzar química i espectroscòpicament de manera inequívoca, de manera que el centre actiu és estructuralment conegut i, per tant, és relativament fàcil entendre els aspectes mecanístics del cicle catalític. Les reaccions poden arribar a una alta selectivitat i a més no presenten problemes de difusió, ja que el catalitzador està molecularment dispers “en la mateixa fase” millorant així l'accessibilitat dels reactius a totes les unitats de catalitzadors introduïdes.¹ Tot i així, la catàlisi heterogènia es prefereix en el món industrial, per la possibilitat de recuperació i reutilització del catalitzador.

Els intents de reunir en un sol tipus de catàlisi les avantatges de les dues i, a més a més, solucionar el problema de la recuperació i reutilització dels catalitzadors, han donat lloc al desenvolupament d'una sèrie d'estratègies. Les noves metodologies consisteixen en la modificació del catalitzador que inicialment participava en un procés homogeni per facilitar la recuperació, el que implica, en general, participar en un procés heterogeni, sempre i quan la nova versió del catalitzador sigui insoluble en el medi de la reacció.

Una d'aquestes estratègies, l'heterogeneització o immobilització, es basa en l'ancoratge del catalitzador a un suport sòlid tal com un polímer orgànic o inorgànic. En aquest cas la recuperació del catalitzador i l'aïllament del producte consisteix en una separació sòlid-líquid mitjançant una filtració o decantació.²

1.2. Les nanopartícules de metalls nobles com a catalitzadors

Les nanopartícules es defineixen com partícules aïllades entre 1 i 100 nm de diàmetre. Són clústers d'àtoms envoltats d'una capa estabilitzadora o protectora que n'evita l'aglomeració. La mida petita de les nanopartícules fa que aquestes siguin inestables davant del fenomen d'aglomeració, ja que a petites distàncies es creen forces

¹ Cornils, B.; Herrmann, W.A. *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol 1 i 2, VCH, **1996**

² Panster, P.; Wieland, S. *Immobilization* (en Ref, 1, capítol 3.1.1.3., p. 605-623). b) Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; Macnicol, D.D.; Vögtle, F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry Pergamon*, vol.1, p.43-47, **1996**.

d'atracció de van der Waals que fan que s'atreugin les unes a les altres. Per tal d'evitar-ne l'agregació és necessària la presència d'agents estabilitzants.

Es poden descriure 4 tipus d'estabilització de nanopartícules.

Estabilització electrostàtica es dona quan compostos iònics s'adsorbeixen a la superfície de les nanopartícules generant una doble capa elèctrica al voltant de les Np. Aquesta separació de càrregues n'evita l'aglomeració gràcies a les forces de repulsió electrostàtiques (figura 1).

Estabilització estèrica es basa en l'adsorció de macromolècules, com polímers, oligòmers o dendrímers, a les nanopartícules, actuant com a capa protectora (figura 1).

Estabilització electroestèrica combina efectes estèrics i electrostàtics. Aquest tipus d'estabilització és característica de tensioactius iònics.

Estabilització per un lligand o dissolvent es dona quan compostos amb àtoms coordinant com fosfines, tiols, amines o monòxid de carboni envolten la superfície de la nanopartícula.

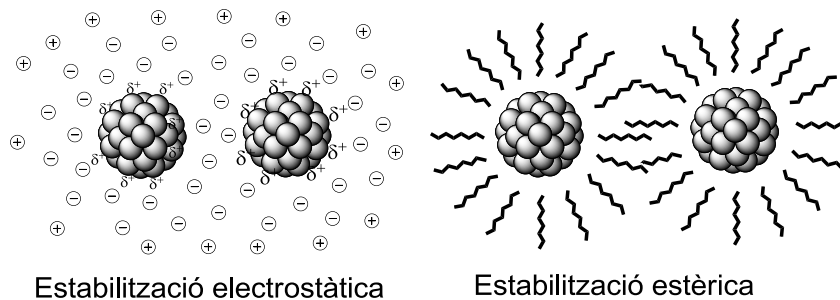


Figura 1. Tipus d'estabilització de les nanopartícules metàl·liques.

1.2.1. La síntesi de les nanopartícules metàl·liques

Les nanopartícules metàl·liques es poden obtenir per dos mètodes, i) mètode físic, *top-down*, que es basa en divisions successives d'un material metàl·lic (*bulk*) fins a una determinada mida, o ii) mètode químic, *bottom-up*, que té lloc a partir de la nucleació d'àtoms metàl·lics i creixement fins a formar la nanopartícula (figura 2).

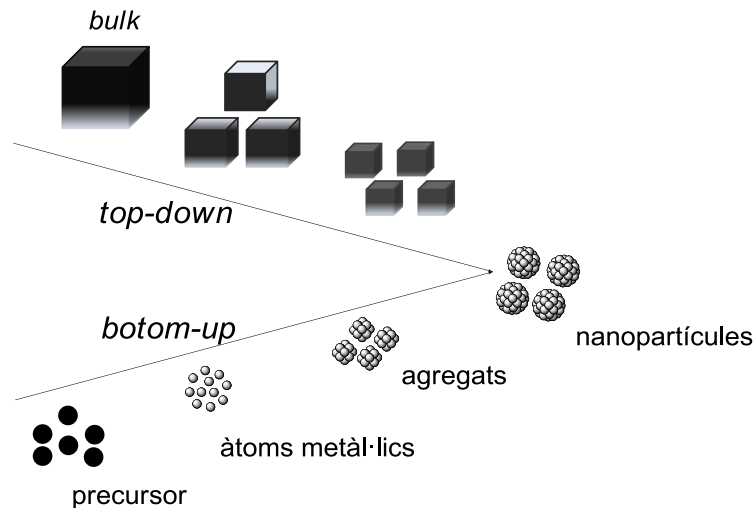


Figura 2. Representació simplificada dels mètodes de preparació de les Nps.

A través dels mètodes físics s'aconsegueixen dispersions de nanopartícules amb un diàmetre superior als 10 nm i amb una elevada dispersió de les mides. En canvi, amb els mètodes químics es poden arribar a sintetitzar nanopartícules molt més petites i amb major control de mida i de dispersió. Es per aquest motiu que els mètodes químics tenen un gran pes en la síntesi de les Np.

Es coneixen cinc mètodes per a la síntesi de les Np que, bàsicament, difereixen en la forma d'obtenció dels àtoms metàl·lics a partir del precursor.

- Reducció química d'una sal metàl·lica
- Descomposició tèrmica, foto o sonoquímica d'un complex organometàl·lic
- Reducció i desplaçament del lligand d'un compost organometàl·lic (aproximació organometàl·lica)
- Descomposició d'un metall en fase vapor
- Reducció electroquímica

El mètode més emprat al llarg d'aquest treball per preparar les diferents nanopartícules metàl·liques és la **reducció química d'una sal metàl·lica en solució**. Tot i que també s'ha utilitzat la **descomposició tèrmica d'un complex organometàl·lic**.

1.2.2. Caracterització de les nanopartícules metàl·liques

La caracterització de les Np es basa, principalment, en establir la mida de la partícula, la seva estructura i la composició. A continuació s'esmenten les tècniques que s'han utilitzat durant el present treball.

Pel que es refereix a la caracterització del nucli metàl·lic i concretament a la determinació de la mida del nucli de les nanopartícules, la Microscòpia Electrònica de Transmissió³ (**TEM, *Transmission Electron Microscopy***) és la tècnica més freqüent. Permet l'observació directa de la imatge formada pels electrons que travessen una fina capa del material objecte de l'observació. A partir de les imatges TEM es pot mesurar exactament el diàmetre del centre metàl·lic, a més d'obtenir informació sobre la forma, estructura i morfologia del nanoclúster. L'alta densitat electrònica que presenten els col·loides metàl·lics, especialment dels metalls pesants, dona un gran contrast i per tant, són sensibles a l'anàlisi d'aquesta tècnica.

En la variant **HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*)**, l'obertura del diafragma del microscopi és més gran i la imatge és la resultant de la interferència dels feixos d'electrons transmesos amb un o més feixos d'electrons difractats per la mostra, aconseguint una imatge amb més bona resolució que permet mesurar partícules més petites amb més precisió que la microscòpia electrònica convencional (TEM). A més, aquesta variant ens aporta informació sobre l'ordenació atòmica del metall dins de la partícula i sobre els defectes dels plans de la malla.

La difracció d'electrons⁴ (**ED, *Electron Diffraction***) és una tècnica acoblada a molts microscopis de transmissió electrònica, i que ens permet establir l'estructura cristal·lina. Quan es fa passar un feix d'electrons a través d'una mostra, alguns dels electrons són desviats del feix principal en diferents direccions segons els plans atòmics amb que interaccionen, generant *patterns* de difracció (figura 3). En el cas de mostres amorfes, els àtoms o molècules es situen a l'atzar i els *patterns* de difracció són difosos. En canvi, en les mostres cristal·lines els àtoms o molècules s'organitzen d'una manera repetitiva a l'espai. Quan un raig d'electrons interacciona amb una sèrie de plans atòmics de la mostra, aquest raig es difracta seguint la llei de Bragg

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

on θ és l'angle entre el raig incident i el pla d'àtoms; d_{hkl} , l'espaiat entre els plans de cada conjunt de plans atòmics cristal·lins; i λ , la longitud d'ona del raig incident.

³ (a) Chese, D.; Goodhew, P. J. *The Operation of the Transmission Electron Microscopy*. Oxford University Press. Royal Microscopical Society, New York, **1984**. (b) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science*, Plenum, New York, **1996**.

⁴ Beeston, B. E. P.; Horne, R. W.; Markham, R. *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*. In *Practical Methods in Electron Microscopy*. Glauert, A. N. Ed.; North Holland, Amsterdam, **1972**.

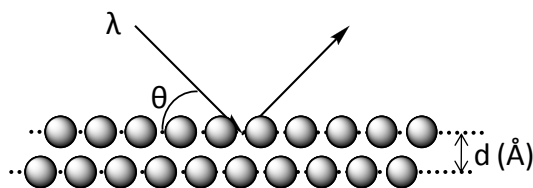


Figura 3. Difracció de raig incident al interaccionar amb els plans atòmics d d'una mostra.

En el *pattern* d'una mostra policristal·lina es poden arribar a formar anells concèntrics que donen informació sobre els espaiats cristal·lins (figura 4).

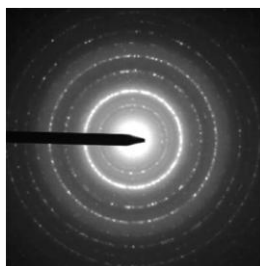


Figura 4. *Pattern* de difracció d'electrons d'una mostra policristal·lina.

Comparant els valors del *d-spacing* (espaiat entre els plans de cada conjunt de plans atòmics cristal·lins, d_{hkl}) obtinguts a partir de la difracció d'electrons amb els valors de d_{hkl} tabulats per varies estructures metàl·liques, es pot determinar, de manera indirecta, la cel·la cristal·lina i l'estat d'oxidació de la mostra.

XRD (X-Ray Diffraction), és una tècnica no destructiva que ens permet identificar les propietats estructurals i la fase cristal·lina d'una mostra. Es basa, en aquest cas, en fer incidir en una mostra un feix monocromàtic de Raig X, amb una longitud d'ona entre 0.7 i 2 Å, que es difracta segons la fase cristal·lina de l'espècie seguin la llei de Bragg.

La intensitat de la difracció de Raig X es mesura en funció de l'angle de difracció 2θ i l'orientació de la mostra.⁵

1.3. Els materials híbrids orgànico-inorgànics

Com s'ha esmentat una de les estratègies de l'heterogeneització d'un catalitzador és el seu ancoratge a un suport sòlid. Els materials híbrids orgànico-inorgànics⁶ presenten alhora les propietats d'un polímer inorgànic, com són gran estabilitat química, tèrmica i

⁵ Guozhong, C. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, Imperial College, **2004**

⁶ (a) Corriu, R. J. P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, 35, 1420. (b) Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2154.

mecànica, i les propietats del precursor orgànic triat. Un dels mètodes més utilitzats en la preparació dels materials inorgànics, com són els gels de sílice, o els materials híbrids orgànico-inorgànics, és el procés sol-gel, amb el qual es preparen materials purs i homogenis en condicions suaus. En la metodologia sol-gel es parteix d'un precursor tipus alcoxisilà, generalment tetraetoxisilà (TEOS) o tetrametoxisilà (TMOS), que s'hidrolitza amb aigua en presència d'un catalitzador àcid, bàsic o nucleòfil (F^-), en un dissolvent (etanol, THF, DMF i altres) donant lloc a una solució col·loïdal que s'anomena *sol*. El *sol* es deixa evolucionar per tal que es pugui donar la reticulació i obtenir-se el *gel*, que és el polímer impregnat de dissolvent. Aquest s'asseca i s'obté el *xerogel*. Després d'un tractament tèrmic o mecànic es pot obtenir un material en forma de pols (figura 5). La superfície del material pot contenir grups SiOH.

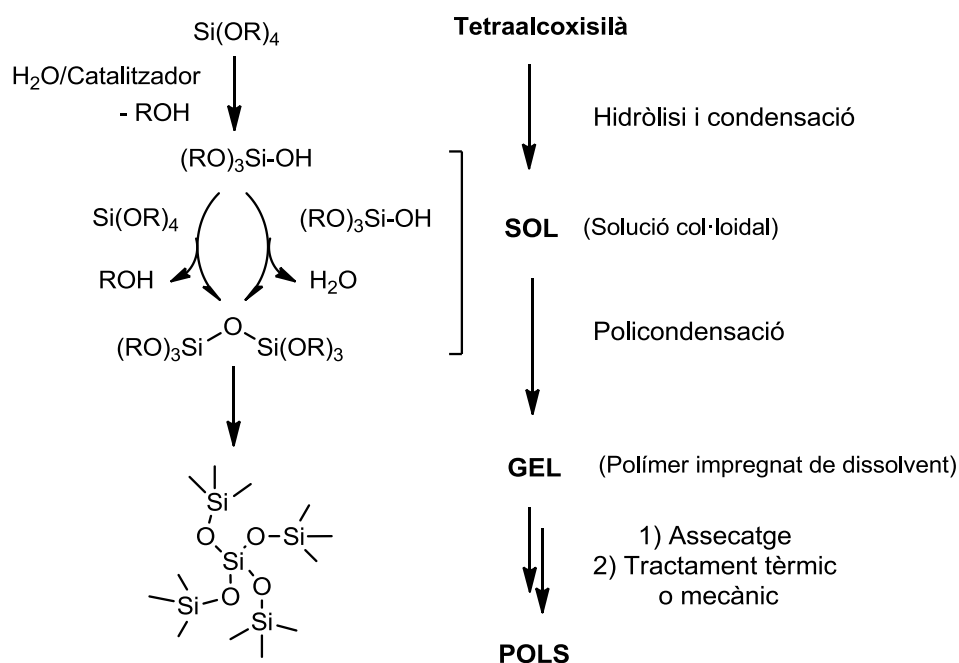


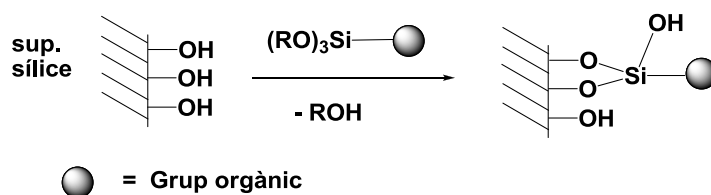
Figura 5. Procés sol-gel

La modificació del gel de sílice per tal d'introduir grups funcionals orgànics dóna lloc als anomenats materials híbrids orgànico-inorgànics,⁷ els quals han esdevingut un camp d'interès molt ampli i que es troba en continu creixement. La formació de materials híbrids orgànico-inorgànics suposa una de les estratègies més importants

⁷ Per a la preparació, propietats i caracterització de materials híbrids orgànico-inorgànics basats en sílice, veure, per exemple: a) Corriu, R.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Organometallic Chem.* **2004**, 689, 4437. b) Corriu, R. J.P.; Mehdi, A.; Reyé, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4285. c) Hoffmann, F.; Cornelius, M. Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216. d) Goettmann, F.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 24. e) Bonhomme, C.; Coelho, C.; Baccile, N.; Gervais, C.; Azaïs, T.; Babonneau, F. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 738. f) Marx, S.; Avnir, D. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 768.

per tal d'immobilitzar el catalitzador en un suport sòlid inorgànic,⁸ fet que possibilita la seva recuperació per simple filtració i posterior reutilització. Aquests materials presenten alhora les propietats d'un polímer inorgànic, com són una gran estabilitat química, tèrmica i mecànica, i les pròpies del precursor orgànic triat.

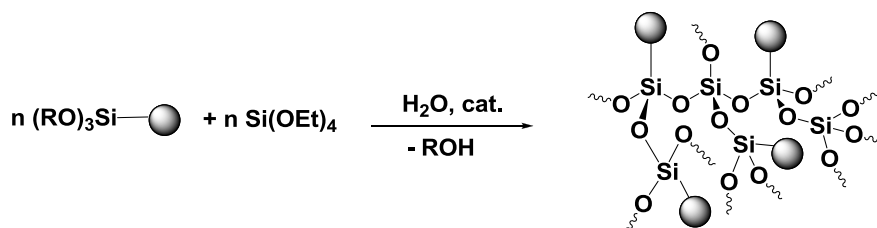
La modificació d'un gel de sílice per introduir-hi grups funcionals orgànics es pot dur a terme per ancoratge, mitjançant la unió covalent del compost orgànic, convenientment funcionalitzat amb grups trialcoxisilil, amb els grups silanol (SiOH) de la superfície del sòlid (esquema 1).



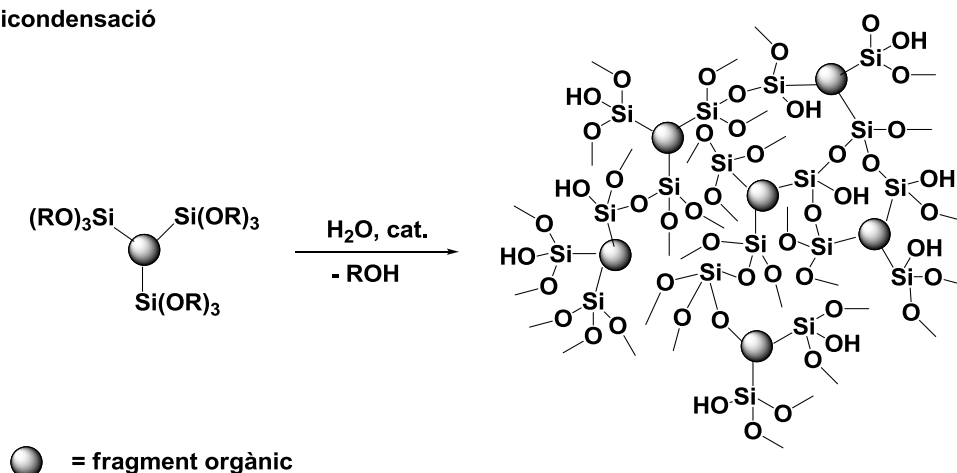
Esquema 1. Funcionalització per ancoratge.

Per altre banda, la part orgànica també es pot incorporar a la matriu emprant la mateixa metodologia sol-gel. S'utilitza com a producte de partida una mescla d'un compost orgànic funcionalitzat amb un grup $\text{Si}(\text{OR})_3$ i un tetraalcoxisilà (cogelificació), de manera que després de la hidròlisi i policondensació s'obtindrà un sòlid on hi haurà grups orgànics dispersos dins la matriu de sílice. Quan el compost conté dues o més funcions trialcoxisilil no és necessari afegir TEOS per efectuar la policondensació (esquema 2).

Cogelificació



⁸ Per a la immobilització de lligands i complexos metàl·lics en un suport inorgànic: a) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3589. b) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216. c) Corma, A.; Garcia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1391. d) Polshettiwar, V.; Molnár, A. *Tetrahedron* **2007**, 63, 6949. e) Li, C.; Zhang, H.; Jiang, D.; Yang, Q. *Chem. Commun.* **2007**, 547. f) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 133.

Policondensació**Esquema 2.** Cogelificació i policondensació.**1.3.1. Caracterització dels materials híbrids orgànic-inorgànics**

Els materials cal caracteritzar-los químicament per saber la quantitat de matèria orgànica present als gels, i físicament, ja que la superfície específica, mida i distribució del porus poden influir en la capacitat catalítica del material degut a la diferent difusió dels reactius i accessibilitat als centres actius de la reacció.

Les tècniques més emprades per conèixer la composició química dels materials són bàsicament l'**anàlisi elemental** de carboni, nitrogen i hidrogen i l'**anàlisi elemental per ICP** (*Inductively Coupled Plasma*) que permet determinar la quantitat de metall, quan sigui el cas.

Una tècnica molt important per a conèixer el grau de condensació del material, i sobretot per confirmar que s'ha mantingut la unió covalent entre el material i la part orgànica és la ressonància magnètica nuclear de ^{29}Si i ^{13}C en fase sòlida, o **NMR-CP-MAS** (*Nuclear Magnetic Resonance-Cross Polarised-Magic Angle Spinning*).

1.4. Precedents en el grup

La recent Doctora Sandra Niembro⁹, en la seva tesi va presentar la síntesi de nous catalitzadors recuperables i reutilitzables basats en nanopartícules metàl·liques de mida petita i altament disperses de diferents metalls, tals com Pd(0), Ru(0), Rh(0) i Au(0) estabilitzats amb compostos altament fluorats que són sintetitzats a través de processos reproduïbles.

⁹ Niembro, S. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2010**

1.4.1. Els compostos altament fluorats com estabilitzants de nanopartícules de Pd(0)

Els compostos altament fluorats o polifluorats es caracteritzen per tenir propietats físiques i químiques inusuals i úniques molt diferents a les dels hidrocarburs.¹⁰ En general, presenten elevada estabilitat tèrmica i química, resistència a l'aigua, hidrofobicitat i oleofobicitat, baixa tensió superficial i poca interacció amb altres substàncies. Aquesta estabilitat augmenta a mesura que augmenta el nombre de fluors en un mateix carboni. La principal raó d'aquesta estabilització és el bon solapament entre els orbitals del F i del C.

A part de l'estabilitat termodinàmica, també presenten elevada estabilitat cinètica derivada de l'embolcall estèric del carboni central pels fluors. Els parells electrònics dels fluors i la càrrega parcial negativa a l'exterior formen un escut que protegeix el carboni de qualsevol atac. A nivell químic, a més, la substitució de cadenes hidrocarbonades per cadenes fluorades augmenta dràsticament l'acidesa dels àcids orgànics, gràcies a l'elevat efecte electroatraient del fluor.

Els compostos fluorats han estat utilitzats en diverses aplicacions tant en química farmacèutica com en ciències dels materials, una de les aplicacions més important és en el camp dels polímers, on tenen aplicacions com a termoplàstics, elastòmers, recobriments, fluids i membranes, entre altres.

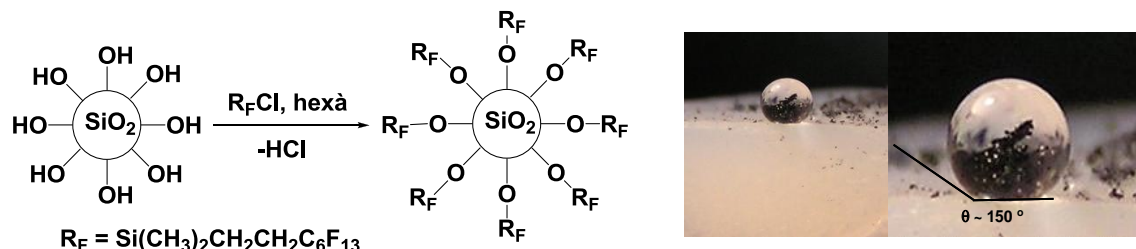
Aquestes propietats úniques dels compostos altament fluorats s'han aplicat, buscant solucions als problemes de recuperació i reciclatge dels catalitzadors (catàlisi bifàsica orgànica-fluorada) i a la química sostenible o química verda (compostos amb baixa toxicitat i molt inerts).¹¹

El nostre grup d'investigació, des de fa temps, té especial interès en els compostos altament fluorats, tant en el camp de la catàlisi bifàsica i dels materials moleculars com en la cerca de nous mètodes de preparació de compostos polifluorats. Alguns exemples són:

¹⁰ (a) *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. Banks, R. E.; Smart, B. E.; Tatlow, J. C.; Eds.; Plenum Press: New York, **1994**. (b) *Handbook of Fluorous Chemistry*. Gladysz, J. A.; Curran, D. P.; Horváth, I. T.; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (c) *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Application*. Kirsch, P.; Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.

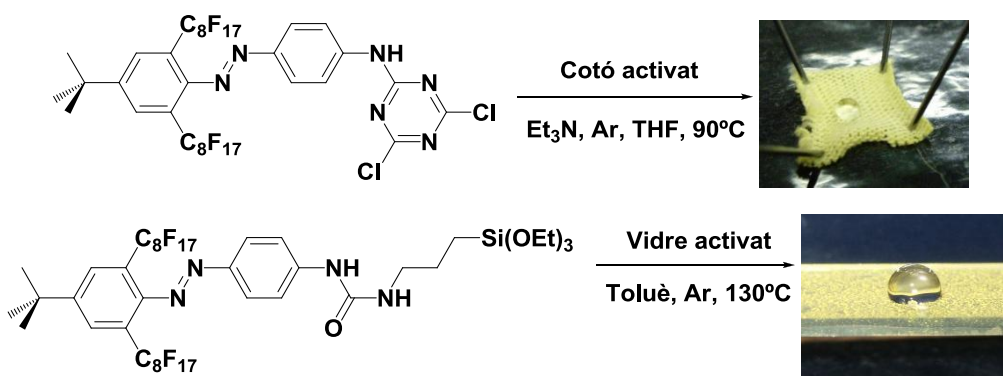
¹¹ (a) Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641. (b) Bathel-Rosa, L. P.; Gladysz, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 587. (c) Fish, R. H. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 1677. (d) Hope, E. G.; Stuart, A. M. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 75. (e) de Wolf, E.; van Koten, G.; Deelman, B.-J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 37. (f) Cavazzini, M.; Montanari, F.; Pozzi, G.; Quici, S. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *94*, 183. (g) Gladysz, J. A.; Curran, D. P. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3823.

- i- La Dra. Sandra Martínez¹² va obtenir aerogels de sílice superhidrofòbics a partir de la modificació de la superfície d'aerogels estàndard (esquema 3). Aquests es preparen mitjançant la cobertura de la superfície dels gels amb cadenes altament fluorades i posterior assecat en condicions supercrítiques.



Esquema 3. Fluoració d'un aerogel de sílice. Fotografia d'una gota d'aigua sobre la superfície de l'aerogel.

- ii- El Dr. Roger Soler¹³ va preparar de forma eficaç nous colorant azo amb cadenes perfluorades a la seva estructura mitjançant l'acoblament de sals de diazoni a diversos substrats aromàtics. D'un dels colorants obtinguts, s'ha comprovat la seva capacitat per tenyir permanentment cotó, mentre que un altre colorant s'ha ancorat permanentment al vidre, en ambdós casos s'ha conferit coloració i alta hidrofobicitat al nou material (esquema 4).

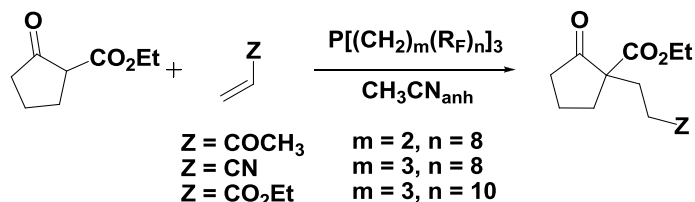


Esquema 4. Colorant azo amb cadenes perfluorades a la seva estructura. Fotografia d'una gota d'aigua sobre la superfície de cotó i de vidre.

¹² (a) Roig, A.; Molins, E.; Rodríguez, E.; Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Chem. Commun.* **2004**, 2316. (b) Martínez, S. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2006**.

¹³ Soler, R. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2002**. (b) Soler, R.; Vallribera, A.; Sebastián, R. M.; Molins, E. *Nuevas sustancias colorantes y el procedimiento para la obtención*. Patente Española P200802751, 23 Septiembre, **2008**. (c) Soler, R.; Salabert, J.; Sebastián, R.M.; Vallribera, A.; Roma, N.; Ricart, S.; Molins, E. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2889.

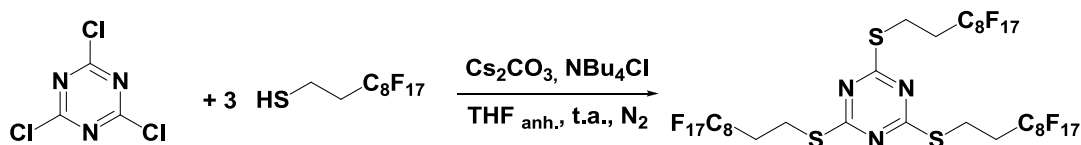
- iii- La Dra. Carolina Gimbert¹⁴ va estudiar l'activitat catalítica de fosfines fluorades com a organocatalitzadors en addicions de Michael (esquema 5). L'organocatalitzador es va recuperar i reutilitzar fins a cinc cicles sota condicions de catàlisi bifàsica termorregulada.



Esquema 5. Addicions de Michael catalitzades per fosfines fluorades.

Tot i la feble afinitat de les cadenes polifluorades amb qualsevol material i amb elles mateixes, els compostos poli- o perfluorats també poden estabilitzar nanopartícules metàl·liques.¹⁵ En alguns casos els compostos polifluorats contenen grups funcionals amb elevada afinitat pels metalls com és el cas dels tiols o anions carboxilat, on probablement l'estabilització tindrà lloc a través de la interacció entre la superfície del metall i el grup funcional, i la cadena fluorada jugarà un paper estèric i electrostàtic.

La Dra. Silvia Villarroya¹³ y posteriorment la Dra. Sandra Niembro⁹ han demostrat que els compostos amb llargues cadenes perfluorades són bons estabilitzants de nanopartícules metàl·liques. En concret un dels primers estabilitzants sintetitzats per la Dra. Sandra Niembro fou el 4,6-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (esquema 6), que a més de tenir llargues cadenes perfluorades, té àtoms donadors com el N i el S i una disposició espacial en forma d'estrella. Tot això afavoreix l'estabilització electroestèrica de les nanopartícules.

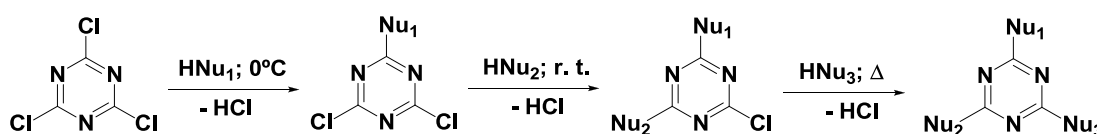


Esquema 6. Síntesi de 4,6-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina

¹⁴ (a) Gimbert, C. *Tesi Doctoral*, Universitat Autònoma de Barcelona; Bellaterra, **2008**. (b) Gimbert, C.; Vallribera, A.; Gladysz, J.A.; Jurisch, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4662.

¹⁵ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Fluorous Nanoparticles*. In *Handbook of Fluorous Chemistry*; Gladysz, J. Z.; Curran, D. P.; Horváth, I. T., Eds; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**; pp 491.

Els derivats de la 1,3,5-triazina¹⁶ fa molts anys que es coneixen donat que presenten nombroses aplicacions en la indústria (farmacèutica, tèxtil, del plàstic i de la goma), i són usats com a pesticides, agents colorants, explosius o tensioactius, entre altres. El 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, o clorur de cianuril és el reactiu més emprat a l'hora de preparar aquests compostos ja que és barat, i presenta fàcil substitució dels tres clors per nucleòfils com alcohols, amines o tiols. La reactivitat de cada clor disminueix amb el nombre de substituents, d'aquesta manera es poden preparar compostos mono, di i trisubstituïts simètrics o asimètrics, controlant la temperatura i la estequiometria. Es troben diferents treballs on a 0 °C s'obté el producte de monosubstitució, a temperatura ambient el disubstituït i a temperatures superiors a 60 °C els productes de trisubstitució (esquema 7).^{17,18} Cal dir però, que es tracta d'una regla empírica i per tant, el grau de substitució també dependrà del nucleòfil i dels solvents emprats.



Esquema 7. Reactivitat del clorur de cianuril.

Es van escollir els tiols com a nucleòfils (esquema 6), ja que el Dr. Roger Soler en la seva tesi doctoral va emprar amb èxit aquests productes per preparar compostos altament fluorats, donant millors resultats per introduir cadenes fluorades per S_NAr que utilitzant els alcohols fluorats anàlegs. Com que els compostos perfluorats són cars, les reaccions primer es varen assajar i optimitzar usant tiols no fluorats. Les reaccions de substitució es van portar a terme en el si de THF, en presència de Cs_2CO_3 (6 equivalents) com a base i Bu_4NCl en quantitat estequiomètrica per solubilitzar l'anió tiolat. Aquest mètode havia estat descrit prèviament en el nostre grup per dur a terme reaccions S_NAr amb altres substrats.¹⁹

El pal·ladi és un metall molt usat en catàlisi orgànica però, en comparació, relativament poc usat en la indústria química, a causa de les dificultats en la seva recuperació i reutilització a nivell industrial. Per tant, el desenvolupament d'una metodologia que

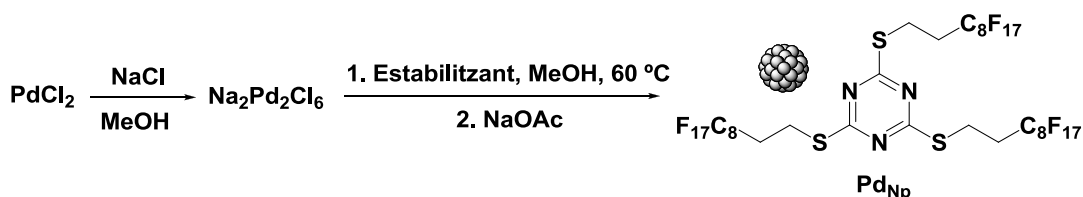
¹⁶ (a) Afonso, C. A. M.; Lourenco, N. M. T.; Rosatella, A. de A. *Molecules* **2006**, *11*, 81. (b) Blotny, G. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9507.

¹⁷ (a) de Hoog, P.; Gamez, P.; Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6783. (b) Masllorens, J.; Roglans, A.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 2533.

¹⁸ (a) Afonso, C. A. M.; Lourenco, N. M. T.; Rosatella, A. de A. *Molecules* **2006**, *11*, 81. (b) Blotny, G. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9507.

¹⁹ Badetti, E.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Sebastián, R.M.; Soler, R.; Vallribera, A.; *Synlett* **2005**, *3*, 449.

permeti recuperar i reutilitzar el metall és un camp d'elevat interès. Una aproximació és llur estabilització en forma de nanopartícules. El mètode emprat en el grup consisteix inicialment en la preparació de l'hexaclorodipal·ladat de sodi a partir de PdCl_2 i NaCl en el si de metanol, seguidament s'addiciona l'estabilitzant i s'afegeix acetat sòdic per provocar la precipitació de les nanopartícules en forma de sòlid negre (esquema 8). Aquest es separa de la solució per centrifugació i es renta. Així es varen preparar nanopartícules de pal·ladi utilitzant com estabilitzant el 2,4,6-tris(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (esquema 8).



Esquema 8. Síntesi de nanopartícules de Pd(0)

Aquest primer catalitzador s'utilitzà en les reaccions de formació d'enllaços C-C, Heck, Suzuki i Sonogahira, obtenint altes conversions que es mantenen al llarg dels cicles.²⁰

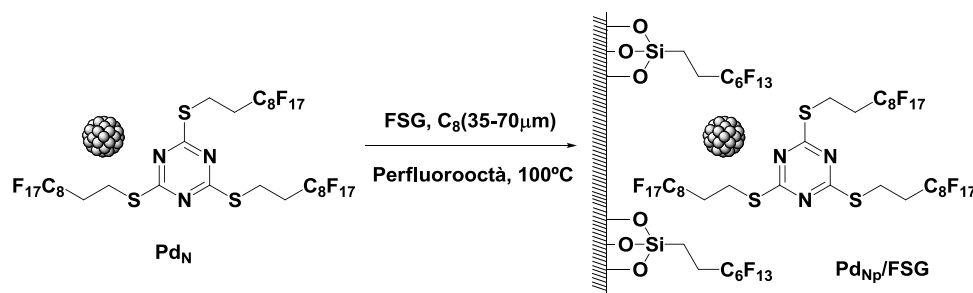
Com ja s'ha comentat, la immobilització del catalitzador s'ha convertit en una eina valuosa per facilitar la separació, la recuperació, i la reutilització dels catalitzadors metàl·lics i per reduir la contaminació dels productes aïllats. Tots aquests factors són de gran importància a la indústria farmacèutica quan es vol escalar mètodes optimitzats en laboratoris i per limitar la presència d'impureses metàl·liques en substàncies actives.²¹ Aquesta immobilització es pot portar a terme mitjançant ancoratge covalent a polímers orgànics o suports inorgànics.²² Una alternativa és l'adsorció del catalitzador en gel de sílice.

Per tal de facilitar la recuperació i reutilització de les nanopartícules metàl·liques del catalitzador sintetitzat, aquest s'immobilitza en gel de sílice fluorat (FSG) (esquema 9).

²⁰ Niembro, S.; Vallribera, A.; Moreno-Mañas, M. *New J. Chem.* **2008**, 32, 94.

²¹ Garret, C. E.; Prasad, K. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 889.

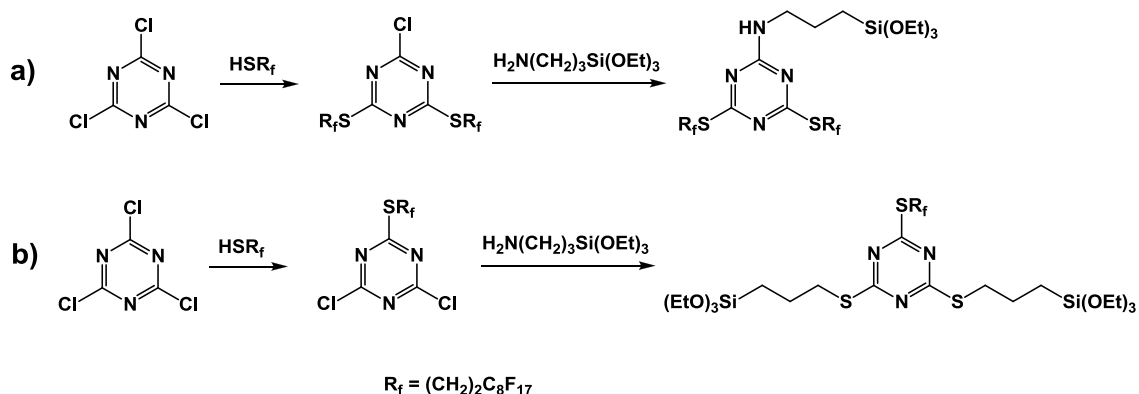
²² Polshettiwar, V.; Len, C.; Fihri, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 860.



Esquema 9. Nanopartícules de Pd(0) immobilitzades en gel de sílice fluorat.

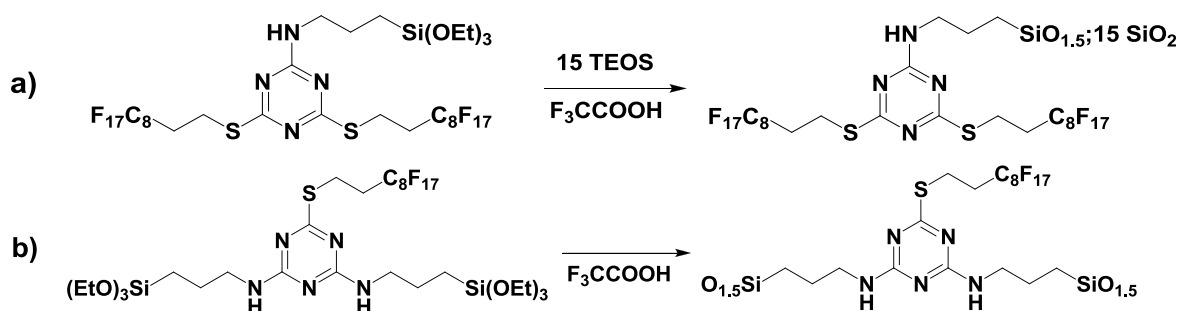
El catalitzador es provar altre cop en les tres reaccions esmentades anteriorment (Heck, Suzuki i Sonogahira). En aquest cas, tot i que els resultats foren molt bons en quan a reciclatge, s'observà *leaching* d'estabilitzant i manca d'estabilitat de les nanopartícules quan s'irradiaven amb microones.²³

Aquests factors van fer pensar en la possibilitat de preparar un catalitzador més robust, mitjançant ancoratge covalent de l'estabilitzant a una matriu de gel de sílice. Es preparà el monòmer fluorat monosililat (esquema 10, a) i el bisililat (esquema 10, b) i els corresponents materials híbrids orgànico-inorgànic, amb un dels casos amb al requeriment de grups tetraetoxisilà (TEOS) per formar el sol-gel (esquema 11, a) i en altre amb absència (esquema 11, b).



Esquema 10. Síntesi dels estabilitzants

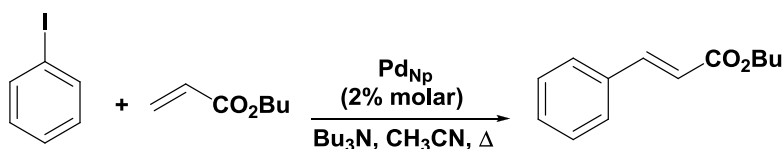
²³ (a) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Niembro, S.; Petrucci, F.; Pleixats, R.; Prastaro, A.; Sebastián, R. M.; Soler, R.; Tristany, M.; Vallribera, A. *Org. Lett.* **2008**, 10, 561. (b) Wang, L.; Cai, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 306, 97.



Esquema 11. Preparació dels materials híbrids orgànico-inorgànics.

Amb els materials híbrids del esquema 11, es procedir a la síntesi de nanopartícules de Pd(0), amb el mateix procediment descrit en l'esquema 8. I es provaren altre cop com a catalitzadors de reaccions d'acoblament C-C.

En el primer dels casos, amb el material monosililat, es van observar millores en els resultats respecte les nanopartícules immobilitzades en un gel de sílice fluorat comercial (FSG), ja que no s'observava pèrdua de l'estabilitzant.²⁴ Es provar l'activitat de les nanopartícules de Pd estabilitzades amb el material monosililat en la reacció de Heck entre l'acrilat de butil i el iodobenzè (esquema 12) obtenint molt bons resultats al llarg dels cicles (taula 1), aquets resultats van ser comparables als descrits per l'altre catalitzador (bisililat). L'avantatge d'emprar el bisililat es que no feia falta utilitzar tant material per cada catàlisi, doncs el catalitzador tenia un alt percentatge de metall.



Esquema 12. Reacció de Heck assajada

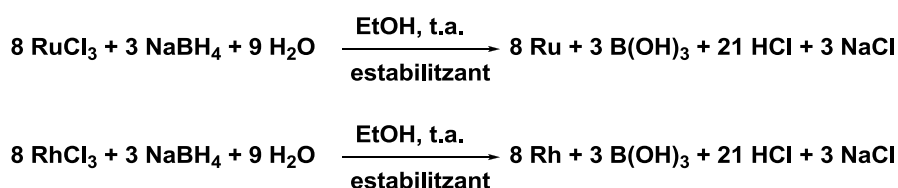
Temperatura	Temps	Condicions	conversió* (%)
80 °C	48 h	Tèrmiques	94
130 °C	24 h	Tèrmiques	>99, >99, >99, >99, >99, >99
150 °C	15 h	Tèrmiques	>99, >99, >99, >99, >99, >99
130 °C	3 h	Microones (150 W)	97, 96, 96, 97, 97, 97
150 °C	1.5 h	Microones (250 W)	97, 96, 95, 97, 92, 95

Taula 1. % de conversió de la Reacció de Heck (material monosililat). ^a Determinada per CG.

²⁴ (a) Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A.; Alibés, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3215. (b) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Org. & Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2270. (c) Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A.; *Green Chemistry* **2010**, *12*, 150.

1.4.2. Els compostos altament fluorats com estabilitzants de nanopartícules de Ru(0) i Rh(0)

La principal aplicació de les nanopartícules de ruteni i rodi com a catalitzadors és en el camp de les hidrogenacions,²⁵ tant de dobles enllaços com d'altres grups reduïbles (carbonils, grups nitro). La utilització de compostos altament fluorats com a estabilitzants de nanopartícules de Rh i Ru també va ser assejat. El material híbrid orgànic-inorgànic del esquema 9 i 11, b va ser utilitzat com a estabilitzant per la preparació del material nanocomposat i es va dur a terme via reducció d'una sal metàl·lica, $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com a precursors de Rh(0) i Ru(0) respectivament (esquema 13).



Esquema 13. Reducció de les sals metàl·liques de Ru i Rh.

En el cas de les Np de Ru i Rh, només es van poder realitzar estudis preliminars d'oxidació d'alcohols.

1.4.3. Els compostos altament fluorats com estabilitzants de nanopartícules d'Au(0)

Fins fa molt poc es creia que l'or era massa inert per ser utilitzat com a catalitzador. Aquest mite va ser posat en dubte a mitjans de la dècada del 1980 per la feina feta per Haruto Masataka i Hutchings Graham, el seu treball va demostrar per primer cop que l'or era un sorprenent catalitzador actiu sempre que es preparés en determinades condicions. Aquets primers esforços han assentat les bases d'un estudi cada vegada més gran i generalitzat per la catàlisi d'or.²⁶

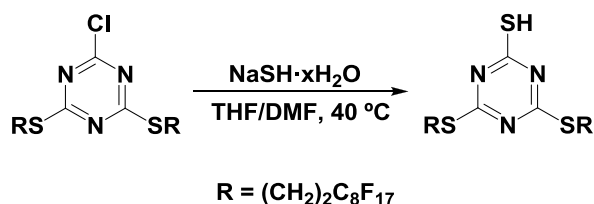
Raons que expliquen aquest interès per l'or és que l'activitat catalítica d'aquest està directament relacionada amb la mida de les seves partícules. En l'escala dels nanometres té unes propietats que poden desaparèixer totalment en augmentar la mida fins els micròmetres. Les nanopartícules d'or presenten també un gran interès perquè poden crear un vincle entre la catàlisi homogènia i la heterogènia, dues

²⁵ Rocoux, A.; Nowicki, A.; Philpott, K. *Rhodium and Ruthenium Nanoparticles in Catalysis*. In *Nanoparticles and Catalysis*. Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; pag 349.

²⁶ Cortie, M.B.; van der Lingen, E. *Material Forum* **2002**, 26, 1

disciplines que s'han desenvolupat de manera bastant independent fins ara, i es que les nanopartícules poden proporcionar un punt de convergència entre tots dos camps.²⁷

En aquest cas la Dra. Sandra Niembro sintetitzar dos nous estabilitzants (figura 6, a i b), que incloïen les cadenes fluorades, però també la presència del grup tiol com a lligant estabilitzant, degut a l'afinitat del sofre per l'or. La preparació del material nanocompost es va dur a terme via reducció d'una sal metàl·lica, HAuCl_4 , de manera enàl·lage al cas de les nanopartícules de Rh i Ru (esquema 13).



Esquema 14. Reacció de síntesi de l'estabilitzant

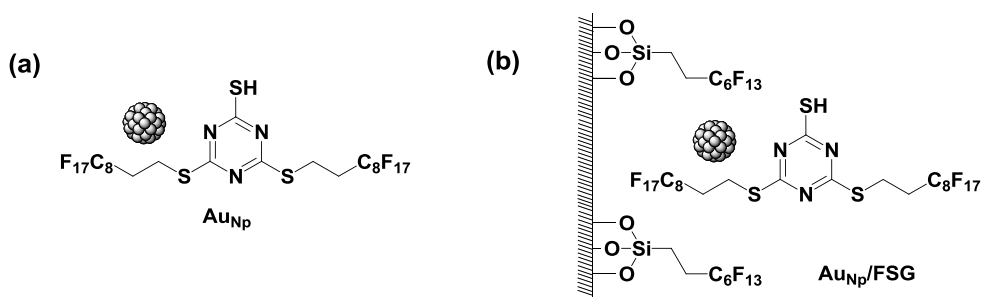


Figura 6. Nanopartícules d' $\text{Au}(0)$ estabilitzades

Els catalitzadors es van poder reutilitzar en l'oxidació d'alcohols primaris i secundaris en presència d'oxigen i van mostrar activitat en l'esterificació oxidativa d'alcohols.²⁸

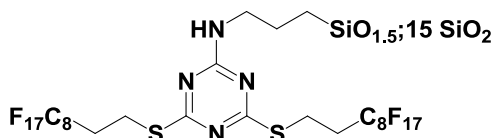
²⁷ Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2096

²⁸ Bernini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Niembro, S.; Prastaro, A.; Shafir, A.; Vallribera, A. *ChemSusChem* **2009**, 2, 1036.

2. OBJECTIUS

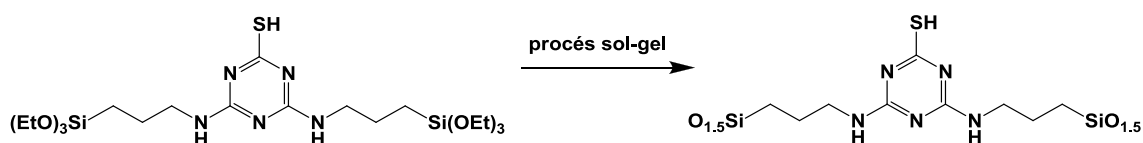
Amb els precedents esmentats anteriorment, els objectius d'aquest treball van ser:

- Preparació de nanopartícules de Ru, Rh, Os i Ir, utilitzant materials híbrids orgànico-inorgànics altament fluorats i l'aplicació com a catalitzadors recuperables i reutilitzables.



Esquema 15. Material híbrid orgànico-inorgànic altament fluorat

- Preparació de nanopartícules de Au amb un nou material híbrid orgànico-inorgànic que aporti millors propietats i característiques. Aplicació com a catalitzadors recuperables i reutilitzables.



Esquema 16. Material híbrid orgànico-inorgànic estabilitzant de nanopartícules d'Au

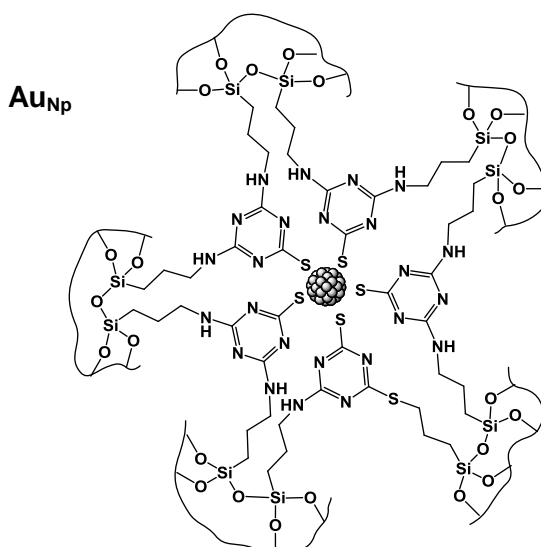


Figura 7. Nanopartícules d'Au estabilitzades amb el material híbrid orgànico-inorgànic

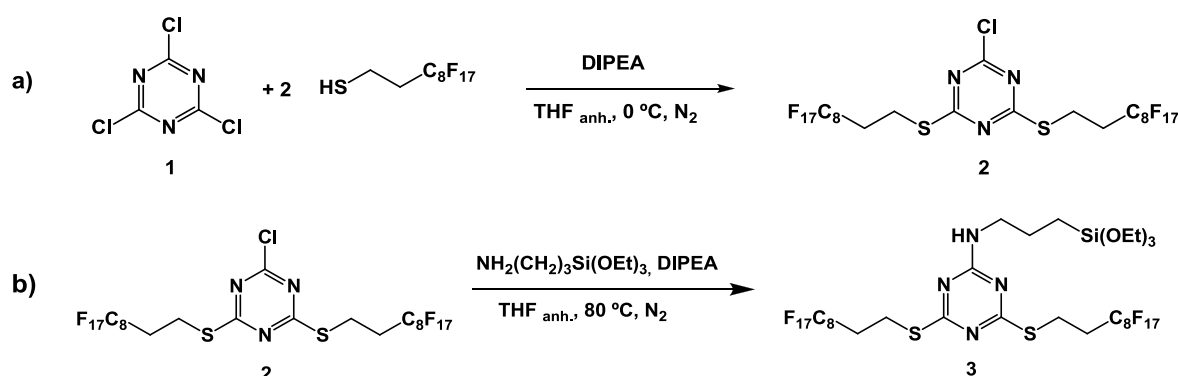
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Nanopartícules de Rodi i Ruteni

Com ja s'ha esmentat, la principal aplicació de les nanopartícules de ruteni i rodi com a catalitzadors és en el camp de les hidrogenacions. Les dues rutes sintètiques més emprades per a la seva síntesi, depenen de la naturalesa del precursor i són: i) les reduccions de les corresponents sals metàl·liques (normalment RhCl_3 i RuCl_3) per agents reductors com són alcohols o borohidruir de sodi i ii) la descomposició d'un precursor organometàl·lic.

Pel que fa a les nanopartícules de Ru i Rh estabilitzades per compostos altament fluorats, trobem un exemple on a partir de la descomposició tèrmica del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ es disposen nanopartícules sobre un polímer perfluorat Nafion®, per constituir un elèctrode per estudis de reducció electroquímica de l'oxigen.²⁹ Per altra banda, en el nostre grup d'investigació, la Dra. Mar Tristany va demostrar que alguns compostos altament fluorats podien estabilitzar nanopartícules de Ru(0) de 3 nm de diàmetre amb un empaquetament hexagonal, via hidrogenació usant $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ com a precursor.³⁰

En el present treball la síntesi de nanopartícules de Rh i Ru es va portar a terme tal i com estava descrita per la Dr. Sandra Niembro en la seva tesi doctora. La síntesi del monòmer de l'estabilitzant, **3**, es realitza a partir de dues reaccions de substitució nucleòfila aromàtica successives (esquema 17, a i b).

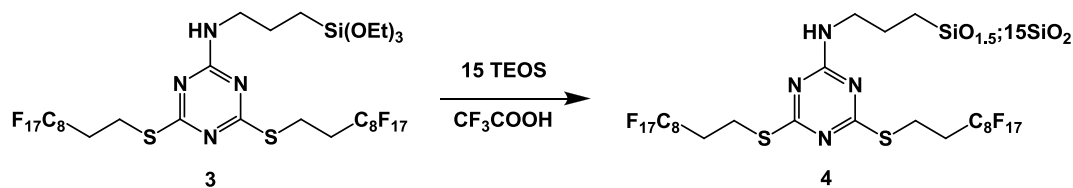


Esquema 17. Reaccions de síntesi del monòmer de l'estabilitzant, **3**

²⁹ Solorza-Feria, O.; Durón, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 451.

³⁰ Tristany, M.; Chaudet, B.; Dieudonné, P.; Guari, Y.; Lecante, P.; Matsura, V.; Moreno-Mañas, M.; Philippot, K.; Pleixats, R. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2008.

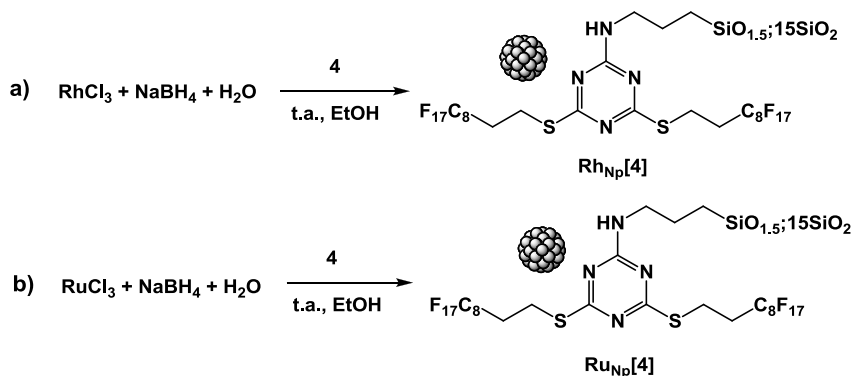
Seguidament es va preparar el material híbrid orgànic-inorgànic amb la presència de TEOS per efectuar la policondensació com es mostra en l'esquema 18.



Esquema 18. Reacció de formació del material híbrid orgànic-inorgànic, **4**

El monòmer, **3**, estava format per dos cadenes fluorades, que com ja s'ha comentat en la introducció, aporten unes propietats físiques i químiques úniques a l'estabilitzant i una cadena sililada que permet l'obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic, **4**.

La preparació del material nanocomposat de Rh i Ru es va dur a terme via reducció d'una sal metàl·lica (esquema 19). Es va preparar una suspensió que contenia l'estabilitzant en EtOH i s'hi va afegir la sal de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una petita quantitat d'aigua, a continuació s'hi va addicionar lentament el NaBH_4 en H_2O en un període d'una hora (esquema 19, a). La dissolució que inicialment era de color marró fosc, es va anar enfosquint durant l'addició del reductor fins esdevenir negre. Es va deixar tota la nit agitant a temperatura ambient i al dia següent es va centrifugar i es va rentar amb MeOH, H_2O i acetona. Les nanopartícules de Ru es van preparar seguint la mateixa metodologia usant com a precursor metàl·lic el $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (esquema 19, b). En aquest cas la solució va passar de color vermell a negre.



Esquema 19. Reaccions de formació de nanopartícules de Rh i Ru estabilitzades amb **4**

Es van estudiar per TEM els materials obtinguts, $\text{Rh}_{\text{Np}}[\mathbf{4}]$ i $\text{Ru}_{\text{Np}}[\mathbf{4}]$, i es van observar la presència de nanopartícules (figura 8 i 9).

- Nanopartícules de Rh de 1.2 ± 0.3 nm. Percentatge de metall: 1.9% Rh.

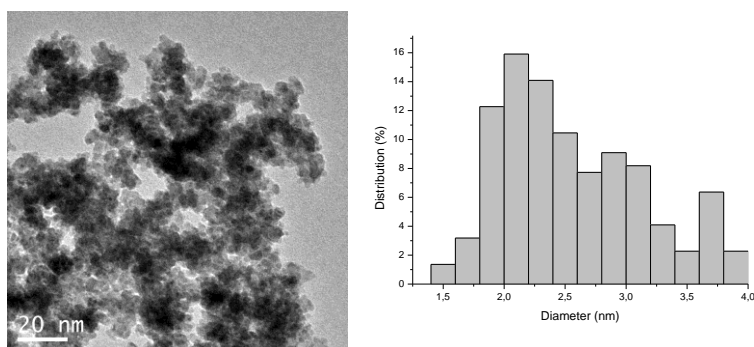


Figura 8. a) Imatges TEM i b) Distribució de mida de partícula del material **Rh_{Np}[4]**

- Nanopartícules de Ru de 2.6 ± 0.6 nm. Percentatge de metall: 2.3% Ru.

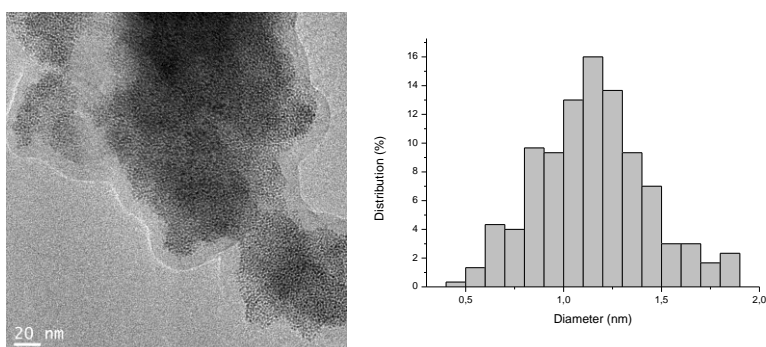




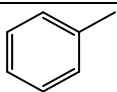
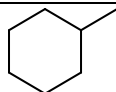
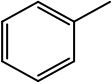
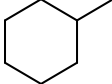
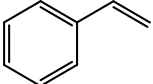
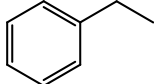
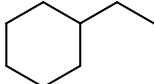
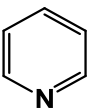
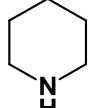
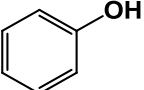
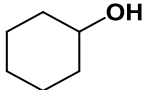


Figura 9. a) Imatges TEM i b) Distribució de mida de partícula del material **Ru_{Np}[4]**

3.1.1. Catàlisi amb nanopartícules de Rodi i Ruteni

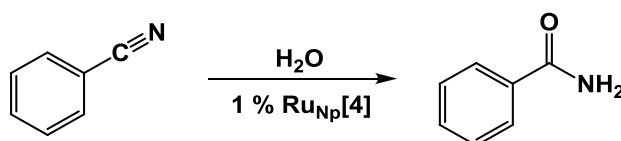
L'estudi de les nanopartícules de Rh com a catalitzador d'hidrogenació ha estat realitzat a la Universitat de Zaragoza, gràcies a la col·laboració amb el Dr. Miguel Ángel Esteruelas en el marc del Programa Consolider Orfeo. En aquest cas s'han dut a terme hidrogenacions d'arens amb molt bons resultats. A continuació es mostren alguns dels experiments que es van realitzar (taula 2).

Cicle	Substrat	Temps (min.)	Producte (%)
1		45	 (100)
2		55	 (100)
1		135	 (100)

2		150		(100)
1		12		(100)
		325		(67)
1				(100)
1		200		(100)

Taula 2. Hidrogenacions amb $Rh_{Np}[4]$

El treball de catàlisi amb nanopartícules de Ru s'ha fet a la Universitat de Oviedo al grup del Dr. José Gimeno (en el marc del programa Consolider Orfeo) on s'ha estudiat la hidròlisi de nitrils en condicions tèrmiques i de microones (esquema 20).

Esquema 20. Reacció de catàlisi amb $Ru_{Np}[4]$

Entrada	T (°C)	Condicions	Temps	Conversió* (%)	TOF (h ⁻¹)
1	110	Tèrmiques	48	64	1.3
2	170	Microones	1	73	64
3	170	Microones	2	98	32

Taula 3 Hidròlisi de nitrils amb $Ru_{Np}[4]$. * Determinat per CG

Les nanopartícules després de la catàlisi van ser rentades amb aigua calenta (90 °C), centrifugades i secades a temperatura ambient. Es va tornar a provar la seva activitat catalítica en la mateixa reacció (esquema 20) per assistència de MW a 170 °C amb atmosfera de N_2 , durant 2 h. Es va observar una lleugera pèrdua d'activitat que es manté en el tercer cicle (taula 4).

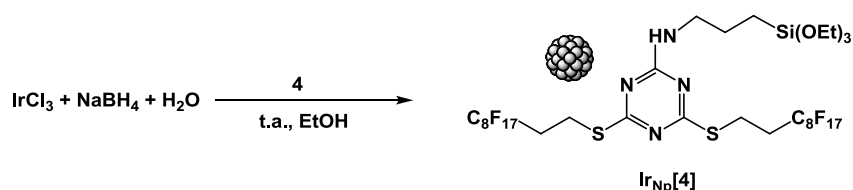
Entrada	1	2	3
Conversió* (%)	98	63	61

Taula 4. Hidròlisi de nitrils amb $Ru_{Np}[4]$ reciclades. * Determinat per CG

3.2 Nanopartícules d'Iridi

Els complexos d'iridi tenen especial interès ja que són capaços de catalitzar diferents reaccions de formació d'enllaços C-C, així com isomeritzacions i reaccions d'autotransferència d'hidrogen.³¹

Les primeres proves de síntesi de nanopartícules d'iridi es van dur a terme seguint la metodologia assajada en les Np. de Rh i Ru. Es va utilitzar la sal de triclorur d'iridi, amb NaBH₄ com a reductor i l'estabilitzant **4**.



Esquema 21. Reacció de formació de Np. d'Iridi amb NaBH₄

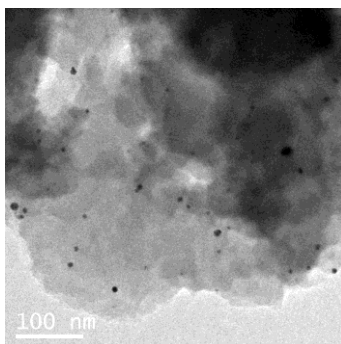


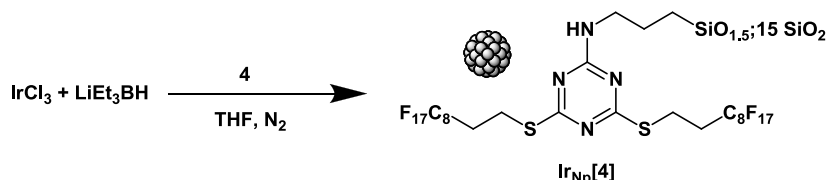
Figura 10. Imatges del TEM de Ir_{Np}[**4**] usant com a reductor NaBH₄

En aquesta primera prova, es va observar per TEM una gran quantitat d'estabilitzant i només algunes nanopartícules aïllades d'uns 5-7 nm (figura 10). Degut a la poca quantitat d'iridi metàl·lic observat en les imatges del TEM i al color de les aigües de rentat de les nanopartícules amb MeOH, es va concloure que part del IrCl₃ no havia reaccionat i per tant no s'havia aconseguit la reducció completa del metall.

Així que es va decidir fer una segona prova amb LiEt₃BH “*superhydride*”, poderós agent reductor, per aconseguir la reducció total de sal d'iridi.³²

³¹ Guillena, G.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Chem.Rev.* **2010**, 110, 1611

³² Article on s'utilitza “*superhydride*” com a reductor per la formació de nanopartícules: Yee, C.; Jordan, R.; Ulman, A.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir* **1999**, 15, 3486

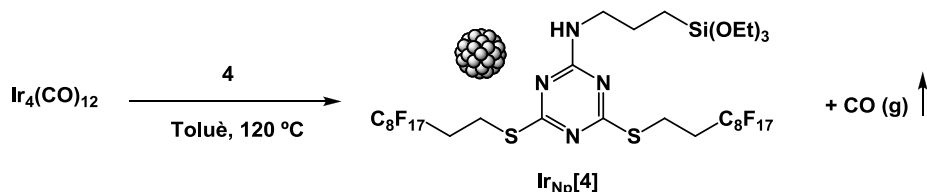


Esquema 22. Reacció de formació de Np. d'Iridi amb LiEt_3BH

En aquest cas, en les imatges del TEM només es van observar grans blocs de metall i cap formació de nanopartícules.

Tenint en compte l'existència de rutes alternatives, ja esmentades, per a la formació de nanopartícules, es va decidir provar la descomposició tèrmica d'un precursor d'Ir(0).

Així es va prosseguir amb la síntesi de nanopartícules d'iridi a partir del $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, producte comercial, el qual ja havia estat utilitzat per formar nanopartícules d'iridi en líquids iònics.³³ En aquest cas el metall es trobava en estat d'oxidació (0) i només era necessari optimitzar la temperatura per aconseguir la total descarboxilació.



Esquema 23. Reacció de formació de Np. a partir de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ a 120°C

En un tub de schlenk es va afegir el dodecacarbonil de tetrairidi, l'estabilitzant **4** i el dissolvent, en aquest cas toluè, es va deixar homogeneïtzar durant 90 min i es va portar a reflux durant 24 hores. Inicialment es va formar una solució amb el sòlid en suspensió de color verd degut al compost organometàl·lic, a mesura que va anar augmentant la temperatura aquesta va esdevenir groga i finalment amb 24 hores de reacció es va enfosquir una mica. Finalment després dels rentats es va obtenir un sòlid de color groguenc.

Es va fer espectroscòpia de IR del producte de partida, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, de l'estabilitzant, **4**, i del producte final, $\text{Ir}_{\text{NP}}[\mathbf{4}]$ (figura 11).

³³ Redel, E.; Krämer, J.; Thomann, R.; Janiak, C.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694, 1069.

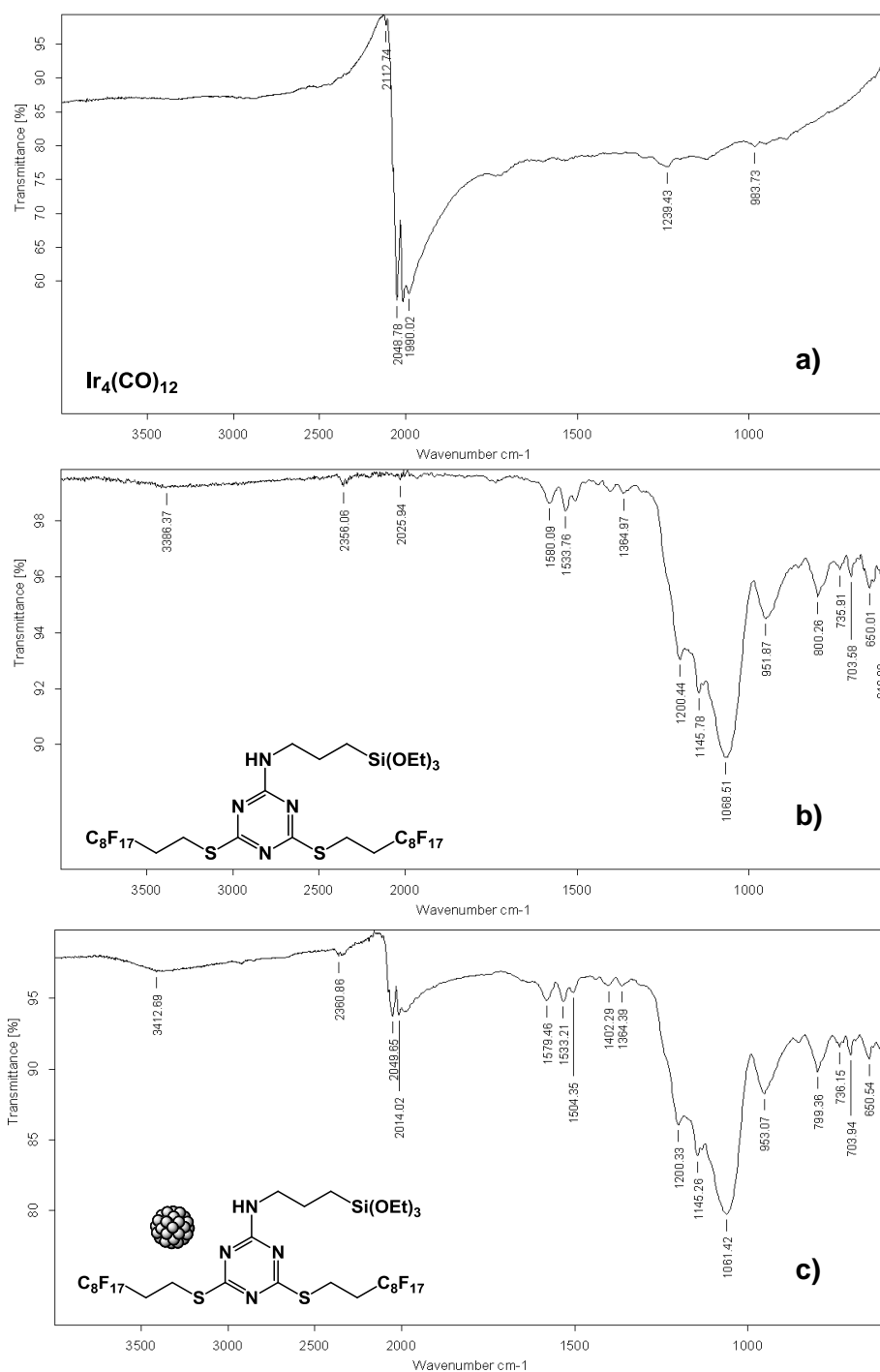
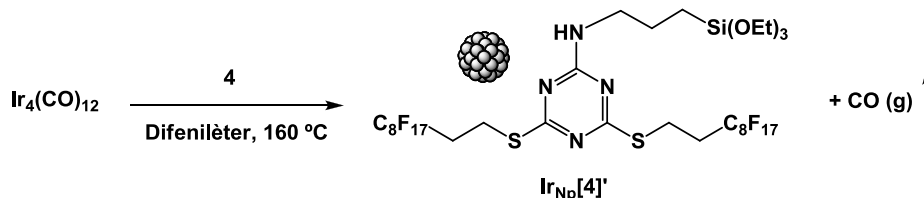


Figura 11. Espectres IR. **a)** $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$; **b)** 4; **c)** $\text{Ir}_{\text{NP}}[4]$

Els espectres de IR, donen constància de com les senyals dels carbonils (2049, 2014, 1990 cm^{-1}) han disminuït en el producte final, $\text{Ir}_{\text{NP}}[4]$, però encara s'aprecien. Per aquest motiu, es va fer una segona prova, canviant el dissolvent i augmentant la temperatura per aconseguir la total descomposició del clúster d'iridi.

En aquest cas es va utilitzar difenilèter ($P_{eb} = 258\text{ }^{\circ}\text{C}$). Es va procedir de la mateixa manera que en la reacció anterior, però es va augmentar la temperatura fins a 160°C . Al dia següent la solució va esdevenir totalment negra, es van fer els rentats i es va caracteritzar el producte.



Esquema 24. Reacció de formació de Np. a partir de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

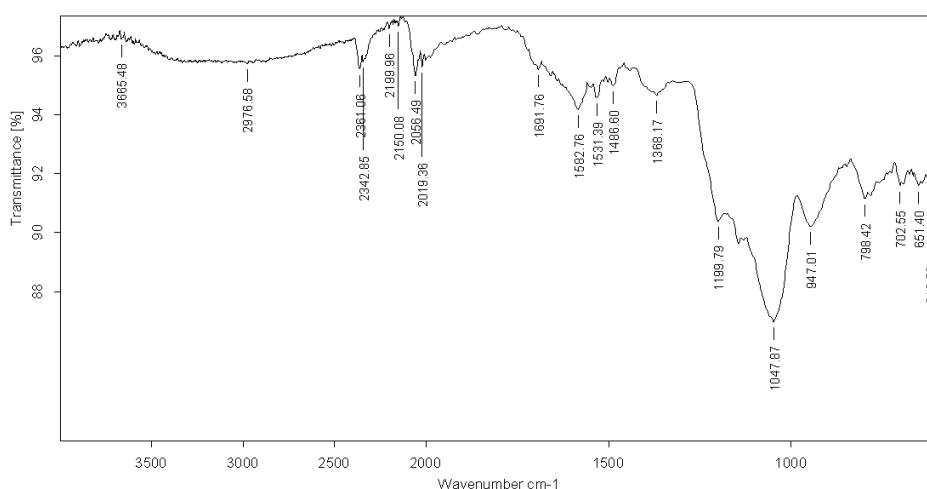


Figura 12. Espectres IR de $\text{IrNp}[4]$.

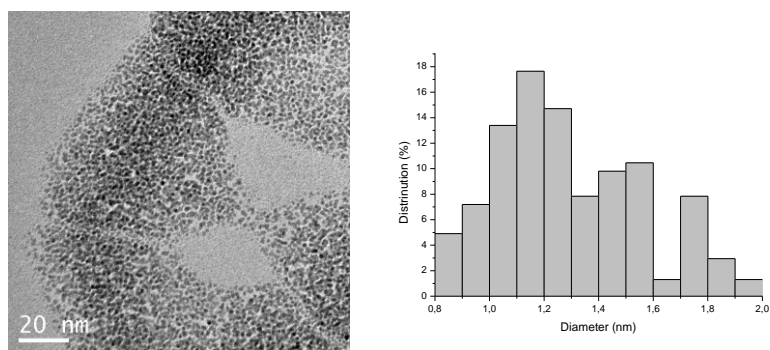


Figura 13. a) Imatges TEM i b) Distribució de mida de partícula del material $\text{IrNp}[4]$.

En aquest cas, es va poder observar com en l'espectre de IR (figura 12) les senyals dels carbonils eren molt poc intenses i en les imatges del TEM es va observar la formació de nanopartícules de mida uniforme ($1.3 \pm 0.3\text{ nm}$). Finalment es va determinar el % de metall a la mostra (14.6 % d'Ir) per iniciar les proves de catàlisi.

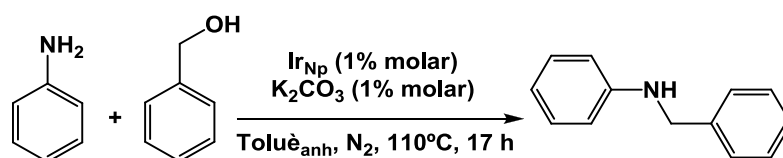
Cal esmentar per últim, que tot i que el mètode és reproducible, es proposa que si en un futur es repeteix la síntesi de nanopartícules d'iridi estabilitzades amb el material **4**, s'augmenti la temperatura per tal d'assegurar la total descomposició del compost de partida, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

3.2.1. Catàlisi amb nanopartícules d'Iridi

La reacció de catàlisi de nanopartícules d'Iridi escollida fou l'alquilació d'amines amb alcohols.

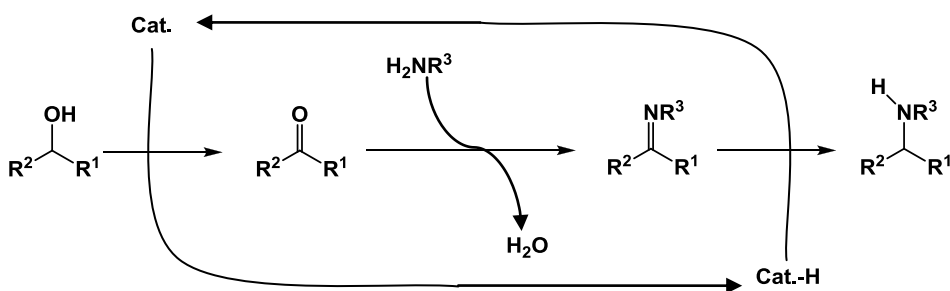
Els compostos que contenen nitrogen tenen una gran importància en la indústria química: en la preparació de colorants, detergents, surfactants, suavitzants per roba, emulsions i estabilitzants per pigments, additius en la indústria del petroli, entre altres.

La reacció que es va portar a terme fou la següent (esquema 25) entre l'anilina i l'alcohol benzílic:



Esquema 25. Reacció d'alquilació d'amines amb alcohols.

El mecanisme general proposat per la reacció de N-alquilació d'amines utilitzant alcohols és (figura 31):³¹



Esquema 26. Cicle catalític per la N-alquilació d'amines. Procés d'autotransferència d'hidrogen.

El procés d'autotransferència d'hidrogen en la N-alquilació d'amines es classifica com un procés d'activació d'intermedis, on l'alcohol finalment actua d'agent electròfil. Aquesta estratègia té avantatges tals com la simplicitat de protocol, la disponibilitat

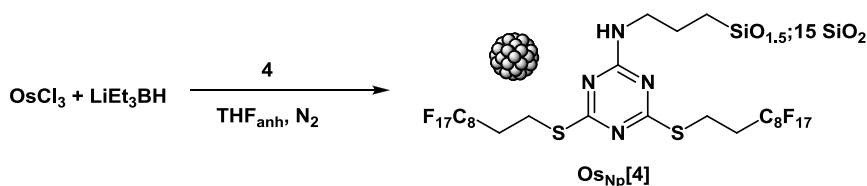
dels reactius i el número important de catalitzadors capaços de realitzar aquesta reacció.³⁴

La reacció es va portar a terme en un tub Schlenk, en atmosfera inert durant 17 h a 110 °C. És va observar per CG acoblada a espectroscòpia de masses que el producte majoritari de la reacció era la base de Schiff o imina, seguit d'una petita proporció de la N-benzilanilina. Amb aquets resultats es va concloure, que el cicle catalític no es completava en la seva totalitat, ja que les nanopartícules d'iridi no afavorien l'autotransferència d'hidrogen i per tant el cicle catalític quedava aturat en la formació majoritària de la imina.

Degut a que només es va poder dur a terme una prova de catàlisi, s'espera en un futur insistir en aquesta reacció i buscar noves reaccions on assajar l'activitat catalítica de les nanopartícules d'iridi.

3.3. Nanopartícules d'Osmi

Es va iniciar la primera prova de síntesi de nanopartícules d'osmi, a partir de la sal de triclorur d'osmi, en presència de **4** i utilitzant com a reductor LiEt_3BH , “*superhydride*”.



Esquema 27. Reacció de formació de **OsNp[4]**.

En aquest cas es va aconseguir la formació de Np d'Os en el primer intent, amb un mida de partícula de 1.3 ± 0.2 nm.

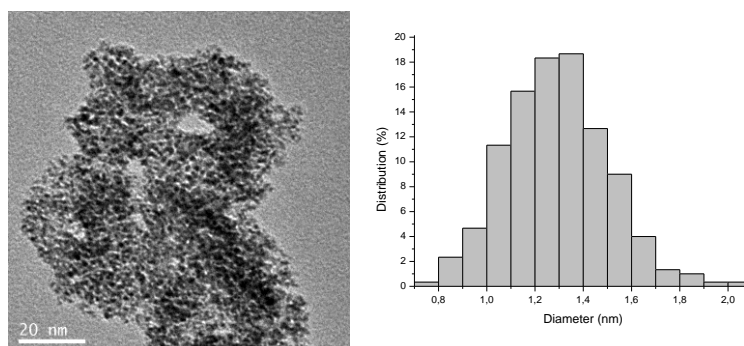
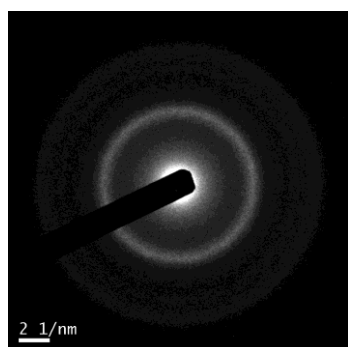


Figura 14. a) Imatges TEM i b) Distribució de mida de partícula del material **OsNp[4]**.

³⁴ Fujita, K.-i.; Enoki, Y.; Yamaguchi, R. *Tetrahedron* **2008**, 64, 1943.

Cal apuntar que durant el transcurs del treball es va intentar determinar l'estat d'oxidació dels metalls. La difracció d'electrons (ED) com ja s'ha esmentat en la introducció es una bona via per aconseguir determinar-lo, però els materials amb els quals s'ha treballat, al contenir l'estabilitzant, han fet molt difícil obtenir una bona difracció.

En el cas de l'Osmi es va portar a terme ED en el propi microscopi. Els anells concèntrics no varen sortir molt definits, però es van determinar els valors aproximats dels espaiats per tal de comparar-los amb els teòrics, on l'Os(0) té un empaquetament hexagonal.



Anell	Espaiats d_{hkl} (nm) Os (0) teòrics	Espaiats d_{hkl} (nm) Os (0) exp.
1r [101]	0.2076	0.2075
2n [102]	0.1595	0.1502
3r [110]	0.1367	0.1308
4t [201]	0.1141	0.1093

Figura 15. Difracció d'electrons i taula d'espaiats d_{hkl} de Os_{Np}[4].

Com es pot observar a la figura 15, el primer anell és el que coincideix fins el tercer decimal amb el teòric, els altres tres es pot intuir que corresponen als escrits però difereixen més dels teòrics.

Amb aquests resultats es va portar a terme la difracció de Raig X de la mostra, que també permet extreure la xarxa cristal·lina i per tant permet determinar si el metall és troba en forma d'Os(0) o OsO_x per extreure l'estat d'oxidació.

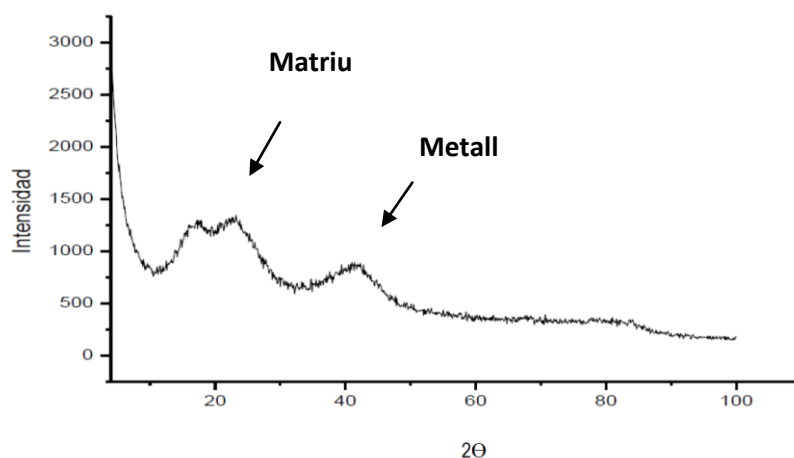


Figura 16. Difracció de Raig X de Os_{Np}[4].

Els dos primers màxims (figura 16) entre 10 i 30 2θ , corresponen al material híbrid orgànic-inorgànic, el tercer màxim que es troba una mica per sobre de 40 correspon a la senyal de màxima intensitat de l'empaquetament hexagonal corresponent a Os metàl·lic, segons els valors teòrics, $2\theta = 43.5596$. Per tant tenint en compte els valors trobats segons la difracció d'electrons i el difractograma de Raig X, podem concloure que el metall es trobava en la seva forma metàl·lica.

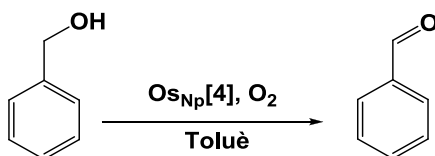
Per últim es va determinar el % de metall a la mostra. Degut a varis problemes associats a la preparació de la mostra, ja que no es va digerir completament en la mescla de HNO_3 , HCl , HF i H_2O_2 , el resultat del % d'Os (11.2 %) utilitzat pot tenir un error gran associat.

La síntesi de nanopartícules d'Osmi es va fer per triplicat sent totalment reproducible, pel que fa a la mida de partícula i l'estat d'oxidació.

3.3.1. Catàlisi amb nanopartícules d'Osmi

Les reaccions de catàlisi escollides en el cas de **Os_{Np}[4]** han estat:

- L'oxidació aeròbica de l'alcohol benzílic.



Esquema 28. Oxidació aeròbica de l'alcohol benzílic.

En aquest cas es va intentar optimitzar el procés de catàlisi, modificant les condicions de temps, temperatura, pressió i % de metall. El rendiment va estar calculat per cromatografia de gasos (taula 5).

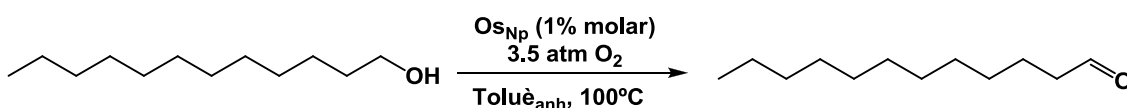
Exp.	Temps (h)	Temperatura (°C)	Pressió (bar)	% Os	CG % Rend. Benzaldehid
1	20	80	1.5	-	2.5
2	20	80	1.5	1	62.7
3	20	80	3.5	1	75.3
4	15	100	3.5	1	84.1
5	15	100	3.5	2	86.5

Taula 5. Resultats de la catàlisi determinants per CG.

Com es pot observar a la taula 5, finalment es va aconseguir un 86.5 % de rendiment del producte, benzaldehid. Amb aquest resultat es va fer una prova de reciclatge del catalitzador. Es va centrifugar el cru de reacció i es van rentar les nanopartícules. Es va portar a terme la reacció amb les mateixes condicions que l'experiment 5 (taula 5), però el rendiment va disminuir fins a un 38 %.

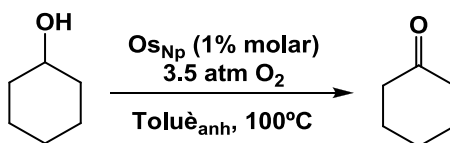
Amb aquest resultat es va concloure que tot i que les Np d'osmi són un bon catalitzador en l'oxidació de l'alcohol benzílic, aquestes no són útils com a catalitzador reciclable, possiblement perquè hi hagi *leaching* de metall durant la reacció.

Vist que la reacció d'oxidació d'alcohols ha donat bons resultats es van fer dues proves més amb dos alcohols diferents, un alcohol primari de cadena llarga, i un alcohol secundari cíclic. Però no es van obtenir bons resultats.



Esquema 29. Oxidació aeròbica del dodecanol.

En aquest cas es va determinar el rendiment per ^1H -RMN, on es va obtenir un 10% de l'aldehid corresponent.



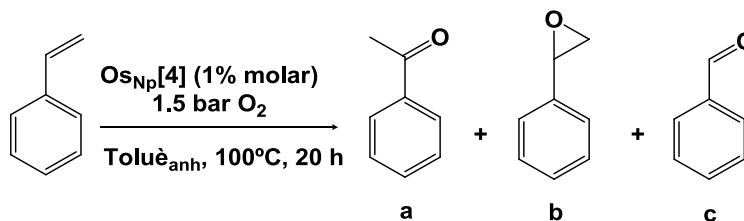
Esquema 30. Oxidació aeròbica del ciclohexanol.

En l'oxidació del ciclohexanol no es va observar l'aparició de producte.

Amb aquets resultats es va concloure que de moment l'activitat catalítica d'Os en l'oxidació d'alcohols només és possible amb substrats més actius, com és el cas de l'alcohol benzílic.

Per últim és provar l'activitat catalítica de les Np d'Os en:

- L'oxidació aeròbica de l'estirè.



Esquema 31. Oxidació aeròbica de l'estirè.

% Conversió	% Rendiment		
	Acetofenona (a)	(epoxietil)benzè (b)	Benzaldehid (c)
46.1	-	1.85	31.4

Taula 6. Resultats de la catàlisi determinants per CG.

En una primera prova es va obtenir quasi un 50 % de conversió (taula 6).

Es preveu que en un futur es pugui optimitzar el procés fent algunes variacions, ja que el resultat es força interessant.

3.4. Nanopartícules d'Or

En el cas de les nanopartícules d'Au, com ja s'ha comentat, l'objectiu era sintetitzar un nou monòmer precursor de l'estabilitzant, que aportes millors propietats i característiques al material catalític (figura 17). El monòmer conté un grup tiol, lligand que té molta afinitat per l'Au, i dues cadenes sililades, que permeten la formació del material híbrid orgànic-inorgànic en absència de TEOS. A la bibliografia no es van trobar antecedent del mateix producte ni cap document que ens servis com a pauta per iniciar la síntesi, així que es va decidir utilitzar mètodes similars als descrits per la Dr. Sandra Niembro a la seva tesi.

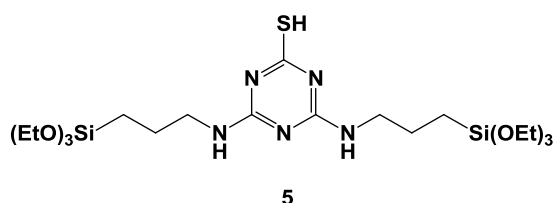
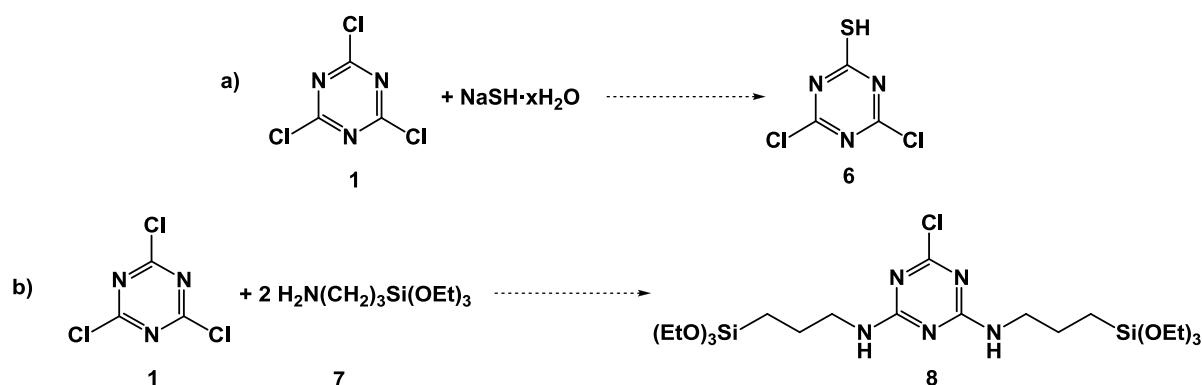


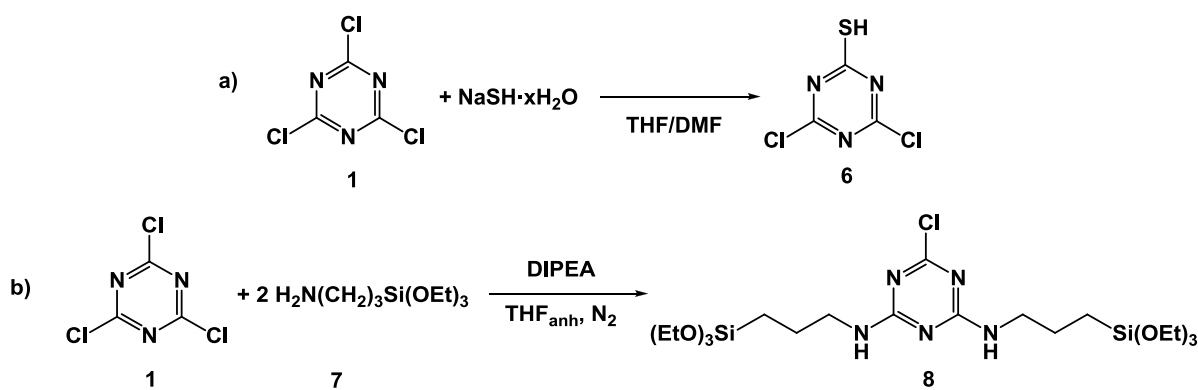
Figura 17. Mónomer de l'estabilitzant de les nanopartícules d'Au



Esquema 32. Reaccions de substitució del clorur de cianuril

Amb el clorur de cianuril, **1**, com a producte de partida comercial, es varen plantejar dues reaccions per iniciar la síntesi del monòmer (esquema 32). La primera reacció **a**, consisteix en una substitució nucleòfila aromàtica d'un clor pel tiolat sòdic, per aconseguir el producte **6** monosubstituit, en la reacció **b** substituïm dos clors per tal d'introduir dues cadenes sililades, obtenint el producte **8**.

La reacció **a** es va portar a terme, en una mescla de THF/DMF, ja que és necessari per homogeneïtzar el sistema en presència del tiolat sòdic (esquema 33, a). En el cas de **b** la substitució es fa en presència de base (diisopropiletilamina), en el si de THF anhidre, i atmosfera inert (esquema 33, b). Totes dues reaccions es van portar a terme a temperatura ambient.



Esquema 33. Reaccions de síntesi de **7** i **8**

En tots dos casos, la optimització i caracterització del productes **7** i **8** fou un problema, ja que les tècniques de ^{13}C -RMN, ^1H -RMN i CG no donaven informació sobre si el producte obtingut era el mono-, di- o tri-substituit. A més, en tots dos casos la tautomeria del producte afectava alhora de veure les senyals del ^{13}C -RMN quaternaris (figura 18 i 19).

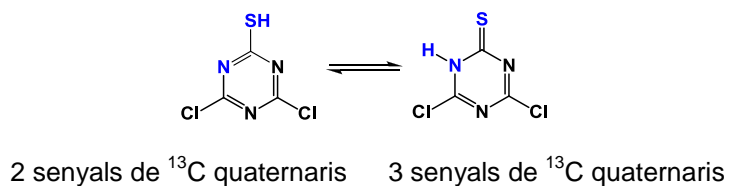


Figura 18. Tautomeria del productes **7**.

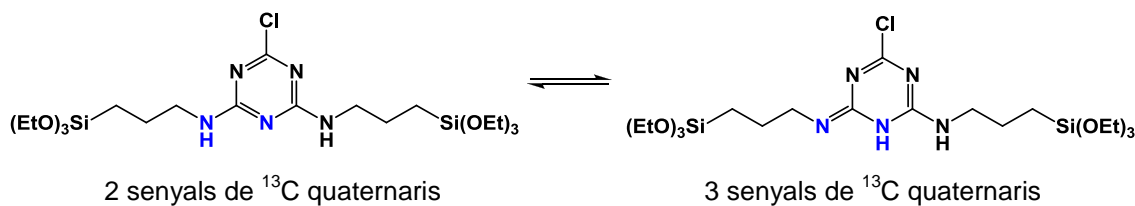
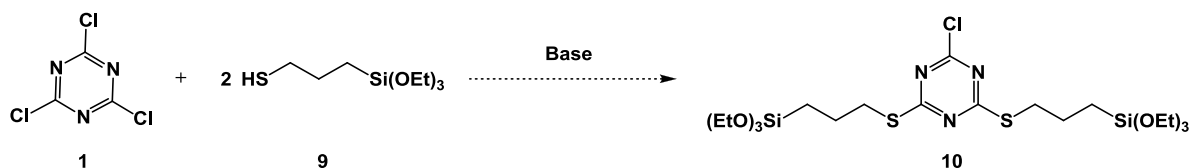


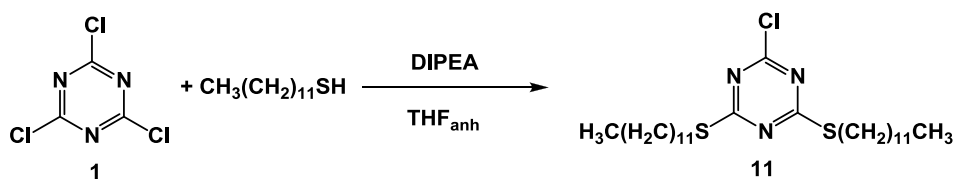
Figura 19. Tautomeria del productes **8**.

Degut a la dificultat de caracterització es va decidir fer un canvi de reactiu, introduint la cadena sililada a partir del (3-mercaptopropil)-triètoxissilà, **9**, aquest reactiu permetria evitar els problemes de tautomeria i aconseguir una caracterització més ràpida.



Esquema 34. Reacció de substitució del clorur de cianuril

La reacció de substitució selectiva del esquema 34 es va portar a terme en presència de DIPEA, en el si de THF anhidre i atmosfera inert. La temperatura, el temps i els equivalents del producte a substituir, són un factor significatiu en les substitucions del clorur de cianuril per tal de obtenir el producte desitjat. La Dra. Sandra Niembro va aconseguir a partir del dodecantiol trobar les condicions amb les quals s'aconseguia el producte exclusivament disubstituint **11**. A continuació a la taula 7 es mostren els resultats dels experiments que es varen portar a terme per l'optimització.



Esquema 35. Reacció per l'optimització de la disubstitució

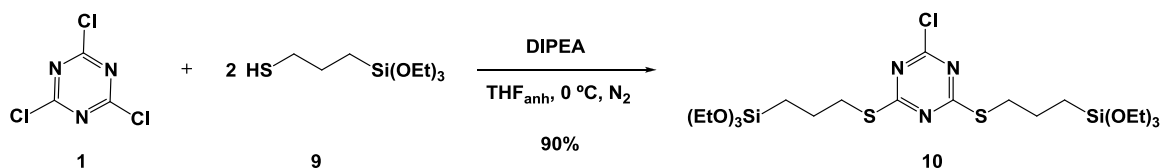
Equivalents de Tiol	T (°C)	Temps (h)	Producte
2.1	0 → t.a	24 h	trisubstituit
2.1	0	9 h	trisubstituit
1.9	0	3 h	disubstituit (majoritari) + trisubstituit
1.7	0	2 h 30 min	disubstituit

Taula 7. Resultats obtinguts per la Dra. S. Niembro

D'acord amb els resultats de la taula 7, temps massa llargs de reacció i amb 2.1 equivalents del tiolat portaven a l'obtenció del producte trisubstituit, per altre banda amb una reducció del temps de reacció i defecte de tiolat s'aconseguia el producte desitjat, disubstituit.

Tenint en compte aquets resultats, en el nostre cas la reacció es va portar a terme amb defecte de tiolat (1.7 eq.), durant 150 min, però es va obtenir barreja de producte

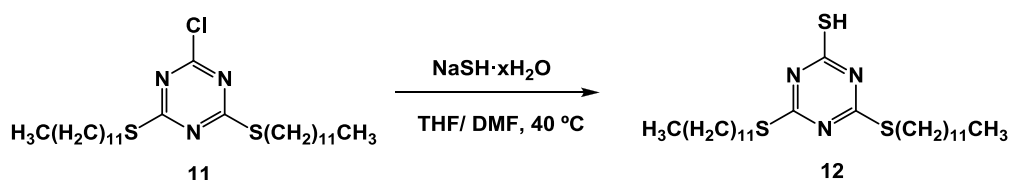
monosubstituït i disubstituït. Llavors, es va fer una segona reacció afegint 2 eq. de tiolat durant 150 min. i es va obtenir exclusivament el producte de disubstitució **10** amb un rendiment del 90% (esquema 36).



Esquema 36. Reacció de síntesi de 10

El tractament de la reacció es va portar a terme en atmosfera de nitrogen per evitar la hidròlisi del grup trietoxisilà i l'emmagatzematge del producte també fou en atmosfera inert i a baixa temperatura.

La seqüent reacció fou la de substitució del tiol.

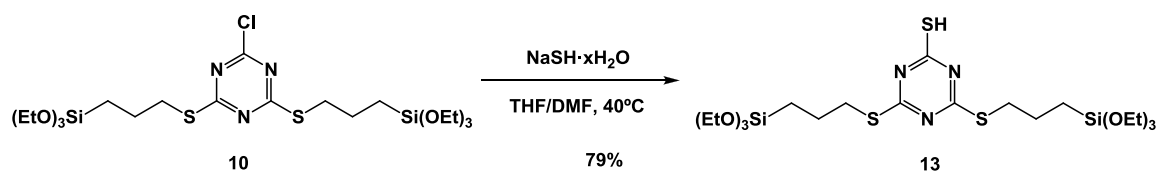


Esquema 37. Model de preparació del tiol aromàtic. Resultats Dra. S. Niembro

La Dra. Sandra Niembro va estudiar el canvi de clor per un tiol; les primeres proves es van realitzar amb el compost **11** (esquema 37). Es va dissoldre **11** en una mescla de THF/DMF i es va escalfar a 40 °C, sobre aquesta solució es va addicionar lentament una dissolució de NaSH en H₂O i es va deixar agitant tota la nit a temperatura ambient. El cru de reacció es va transvasar a un vas de precipitat que contenia H₂O i es va acidificar amb HCl 1M. El producte es va separar per filtració, es va rentar amb abundant H₂O i es va assecar obtenint el producte **12**.

La síntesi de **13** es complicava una mica més, doncs la presència de dos grups trietoxisilà, força inestables en atmosfera ambient i encara més en presència d'aigua, varen portar a la necessitat de disminuir el temps de reacció.

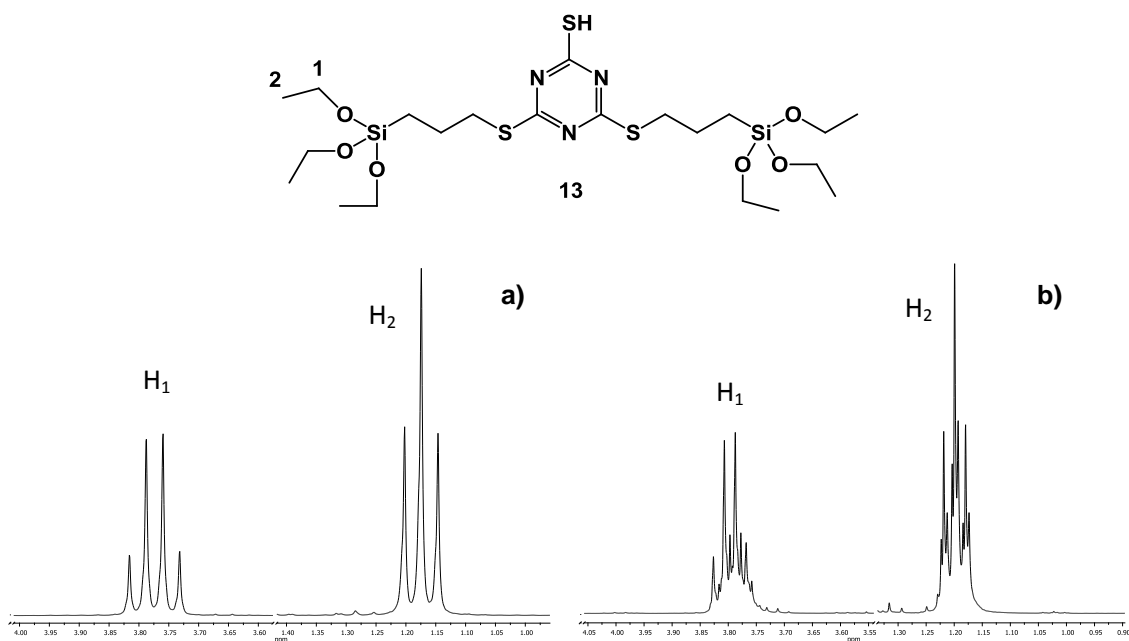
Es va fer una primera prova deixant la reacció 150 min. i es va aconseguir el producte **13** amb un rendiment del 79%.

**Esquema 38.** Reacció de síntesi de **13**

Cal esmentar que es va tenir que variar el tractament de la reacció. Es van afegir uns 10 mL de H₂O en el mateix baló de reacció, es va acidificar fins a pH = 3 amb HCl 1M, però en comptes de precipitar el producte, va aparèixer un oli de color groc, que es va extreure amb CH₂Cl₂ i posteriorment es va rentar amb H₂O per extreure la DMF, finalment es va evaporar el dissolvent i es va caracteritzar el producte **13**.

Al llarg del treball de laboratori es va haver de sintetitzar el producte **13** en diferents ocasions i varen sorgir diferents problemes, que provocaven la hidròlisi d'aquest.

- L'extracció de la DMF, va resultar no ser tant trivial, no s'aconseguia eliminar amb successius rentats amb aigua, i si se'n feien masses, el producte s'hidrolitzava.
- Si la reacció es feia només en el si de THF el producte s'hidrolitzava.
- Al evaporar la DMF amb una bomba de membrana i escalfant, el producte no era estable.

**Figura 20.** Espectres de ¹H de **13**. **a)** Producte pur i **b)** Producte hidrolitzat.

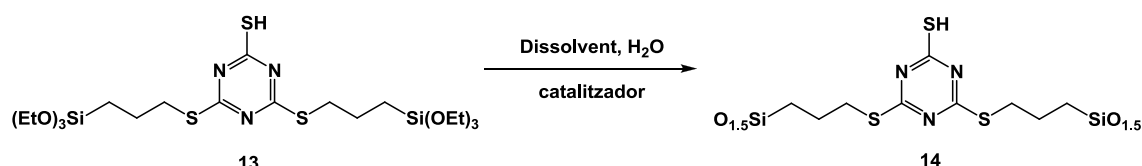
En la figura 20 es mostren les senyals de l'espectre de ¹H del metilè (quadruplet) i del metil (triplet), dels grups etoxi de la molècula **13**, quant es troba en bon estat, és dir el

producte és pur, **a**, i quant aquest s'ha fet malbé, s'ha hidrolitzat, **b**, on es pot observar un desdoblament de les senyals.

Per tal d'evitar els problemes esmentats es va seguir la següent metodologia:

- Dur a terme el tractament de la reacció amb rapidesa i seguidament transvasar el producte amb CH_2Cl_2 en un tub de schlenk i evaporar els dissolvent a la rampa.
- Emmagatzemar el producte en atmosfera d'argó i a baixa temperatura, per tal de utilitzar-lo posteriorment.

Un cop sintetitzat el monòmer de l'estabilitzant es va procedir amb l'obtenció del material híbrid orgànic-inorgànic (esquema 39)



Esquema 39. Procés sol-gel

Es van portar a terme diferents assajos dissolent el monòmer **13** en diferents dissolvents (DMF, EtOH), i afegint una dissolució que contenia el catalitzador (fluorur d'amoni) i l'aigua, en quantitats estequiomètriques amb el mateix dissolvent. La Dr. Sandra Niembro també havia aconseguit preparar sol-gel mitjançant mètodes no aquosos, on s'emprava àcid fòrmic com a solvent, font d'aigua i catalitzador³⁵, així que també es va fer una prova amb àcid fòrmic.

Dissolvent	mmol 13/ mL dt	mmol H ₂ O/ mmol 13	% molar NH ₄ F respecte Si	Formació del gel
DMF	1	6	1	2 setmanes
EtOH	1	6	1	24 hores
HCOOH	2	-	-	Menys de 24 h

Taula 8. Condicions assajades per dur a terme el procés sol-gel.

Com es pot observar a la taula 8, la formació del sol-gel amb DMF era massa lenta (2 setmanes), per altre banda, la formació del gel tant en el cas de l'etanol com de l'àcid fòrmic és força ràpida, en el cas de l'etanol es va obtenir un gel transparent groc, i en el cas de l'àcid fòrmic un gel opac blanc. Es va extreure com a conclusió que l'àcid

³⁵ Sharp, K. G.; Scherer, G. W. *J. Sol-Fel Sci.* **1997**, 8, 165.

fòrmic provocava una condensació massa ràpida i que part del monòmer no era capaç de condensar-se i precipitava dins el polímer i per això adquiria aquest aspecte blanc; per altre banda el procés fet amb EtOH al no ser tant agressiu permetia un gel més homogeni.

Després de la fase d'envelliment de 5 dies, es van triturar els dos gels formats (en EtOH i HCOOH) i es van filtrar. Els successius rentats dels gels amb CH₂Cl₂ permetien l'eliminació del monòmer que no havia condensat, l'H₂O permetia endur-se l'excés de dissolvent, l'EtOH l'aigua i finalment l'Et₂O assecava el material.

Per tal de caracteritzar els materials híbrids es van enregistrar els espectres de ²⁹Si-RMN i ¹³C-RMN en estat sòlid.

La ressonància magnètica nuclear de ¹³C en estat sòlid permet comprovar que la part orgànica es present al material. Només és pràctic de realitzar-ho quan hi ha una concentració força gran de la part orgànica, ja que sinó el temps d'acumulació necessari esdevé molt llarg. L'espectre que s'obté presenta pics amples, no es tracta de veure un espectre de carboni igual al del monòmer sinó de poder identificar d'una manera qualitativa les diferents parts que formen l'estructura orgànica (grups aromàtics, cadenes alquílques, etc.).

Així doncs es va poder comprovar en l'espectre de ¹³C en estat sòlid, que la part orgànica era present en el material, identificant les senyals corresponents als carbonis alifàtics o units a heteroàtom entre 0-60 ppm i les senyals corresponents als carbonis aromàtics entre 170 i 180 ppm

La ressonància magnètica nuclear de ²⁹Si s'utilitza per conèixer el grau de condensació del material i per comprovar que la part orgànica està unida covalentment al gel de sílice. S'hi observen tantes senyals com tipus de silici hi hagi al material. Els silicis monofuncionals (M) provenen de monoalcoxilisilans, els difuncionals (D) de dialcoxilisilans, trifuncionals (T) de trialcoxilisilans i els quadrifuncionals (Q) de tetralcoxilisilans. S'utilitza un superíndex numèric per indicar el grau de condensació, 0 si no hi ha hagut condensació, 1 si ha condensat un grup alcoxil·là, 2 si n'han condensat dos, 3 si n'han condensat tres, i 4 si han condensat tots. Cadascun dels senyals té un desplaçament característic que permet diferenciar-los (figura 21).

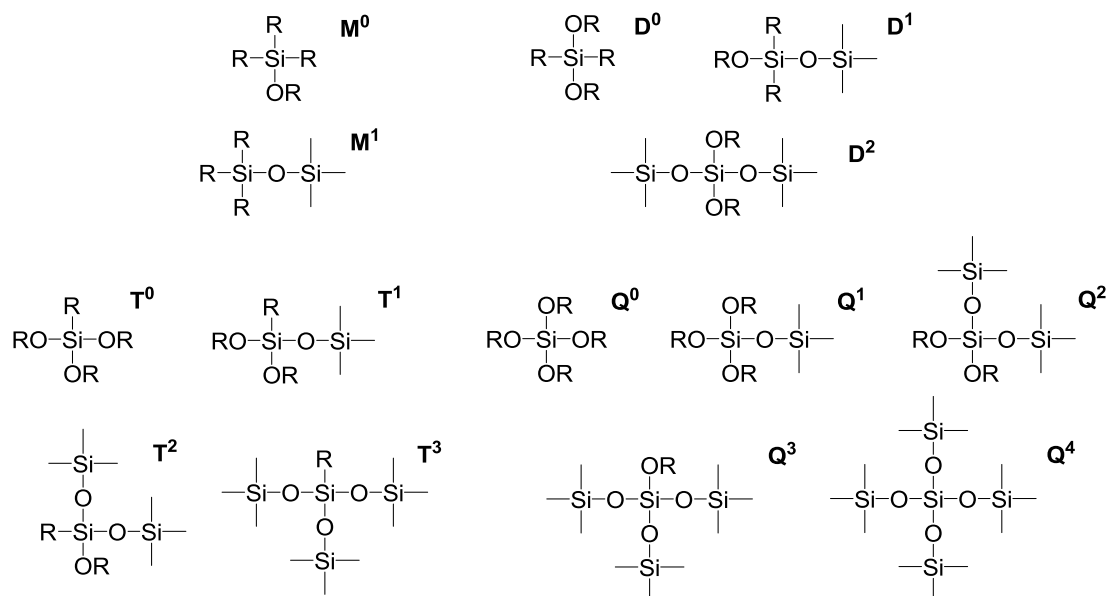
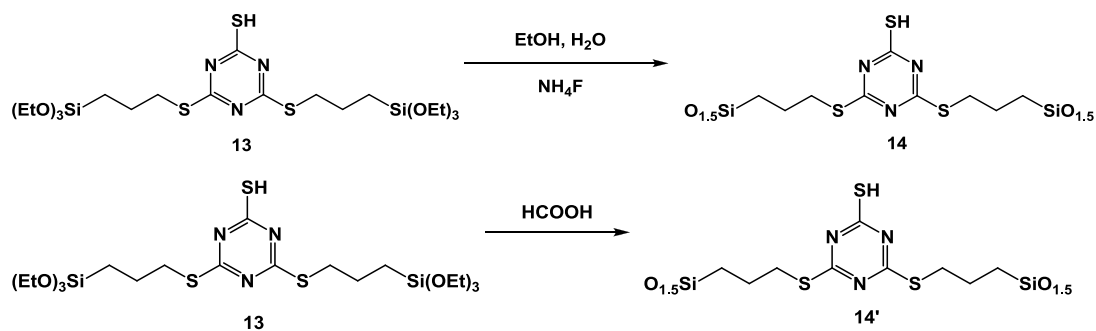


Figura 21. Tipus de Si segons la funcionalització i el grau de condensació.

A continuació es mostren els espectres en estat sòlid dels material híbrids orgànico-inorgànics **14** (en medi aquós) i **14'** (en HCOOH).



Esquema 40. Procés sol-gel, formació del material **14** i **14'**.

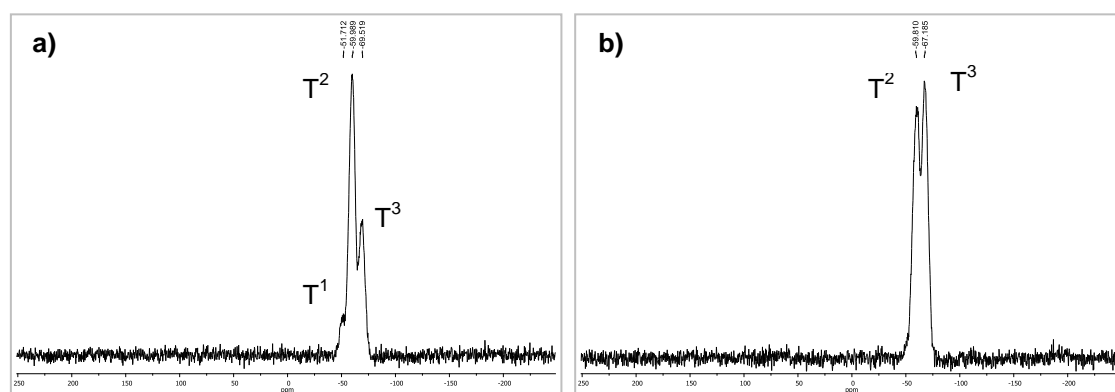


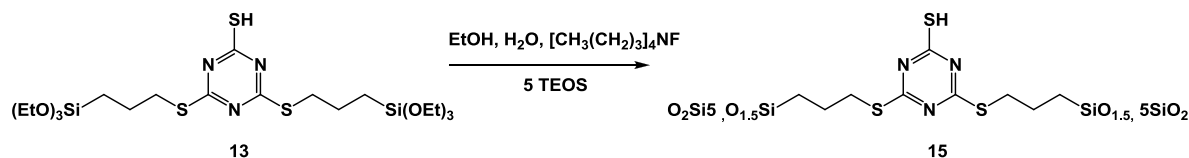
Figura 22. ^{29}Si -RMN en estat sòlid a) **14** i b) **14'**

En l'espectre de ^{29}Si -RMN de **14** s'observa T^2 amb més intensitat, després T^3 i una senyal poc intensa de T^1 , per altre banda el gel fet exclusivament amb HCOOH , **14'**, només s'observen senyals T^2 i T^3 .

Es conclou que, s'ha aconseguit la condensació en tots dos casos del monòmer **13** i per tant el material híbrid orgànic-inorgànic desitjat **14** i **14'**.

Tot i que els resultats eren bons en tots dos material; degut a l'aspecte del gel fet amb etanol i l'obtenció de més quantitat de material, es va decidir tornar a preparar **14** amb el procés sol-gel a partir d'etanol. Però va resultar no ser reproduïble, es va intentar preparar el material **14** en varies ocasions i es va observar que el monòmer no gelificava. Es va modificar una mica la preparació d'aquest, afegint més quantitat de catalitzador i variant el catalitzador per un anàleg ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NF}$ 1M en THF_{anh}), però tampoc es va aconseguir la formació del gel. Es va pensar aleshores, que potser la gelificació era molt depenen de la temperatura i humitat (aquest experiment es va realitzar durant els mesos d'estiu), ja que el monòmer precipitava formant-se dues fases.

Per poder continuar amb el treball es va preparar el material híbrid en presència d'una petita quantitat de TEOS (5 eq.), de manera que després de la hidròlisi i policondensació es va obtenir un sòlid que contenia el material híbrid orgànic-inorgànic dispers dins la matriu de sílice. La concentració de TEOS afegida no és gran, ja que només és una ajuda per la formació del gel, ja que el compost **13** ja conté dos grups trialcoxil·là.



Esquema 41. Procés sol-gel, formació del material **15**.

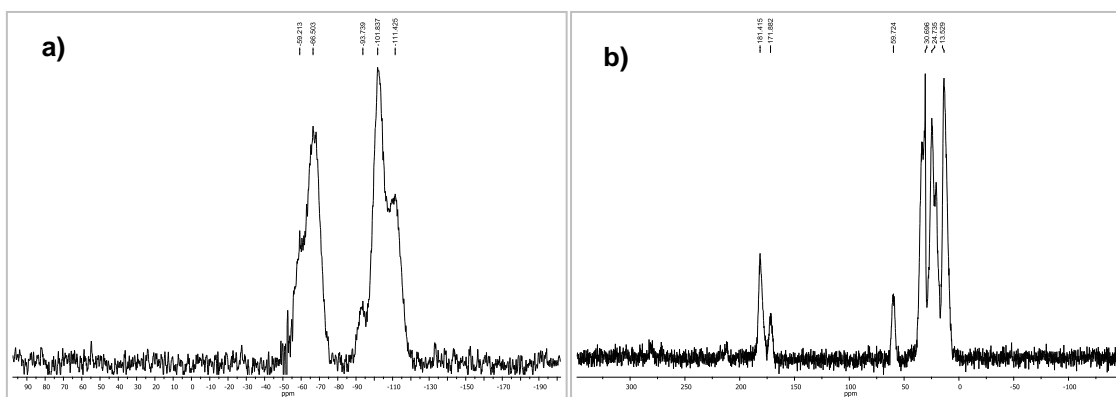
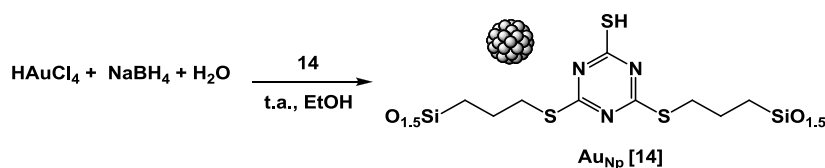


Figura 23. RMN en estat sòlid de **15** a) ^{29}Si i b) ^{13}C .

En l'espectre de ^{29}Si es confirma la unió covalent entre els grups trialcoxilans del material híbrid orgànico-inorgànic i el TEOS, ja que hi ha presents senyals Q entre -93 i -112 ppm i també s'observen senyals T entre -59 i -67 ppm provinents del material híbrid (figura 23).

Arribats a aquest punt es va iniciar la síntesi de les nanopartícules d'Au estabilitzades en els materials **14**, **14'** i **15**.

La primera prova es va dur amb el material **14**.



Esquema 42. Reacció de formació de nanopartícules d'**Au_{Np}[14]**

En un baló es va afegir una quantitat d'etanol i el material **14**, es va addicionar una solució aquosa d'àcid cloroàuric i lentament sobre aquesta una solució aquosa de tetrahidrur de bor i sodi, es va deixar 24 h de reacció, es va evaporar el dissolvent i es va rentar el sòlid per tal de caracteritzar-lo.

El material resultant es va examinar per microscòpia, on no es va observar la presència de nanopartícules.

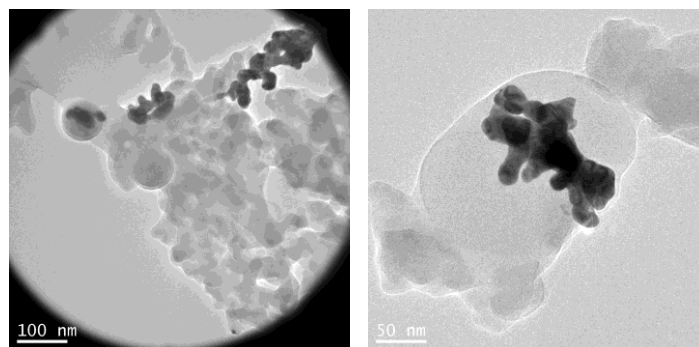
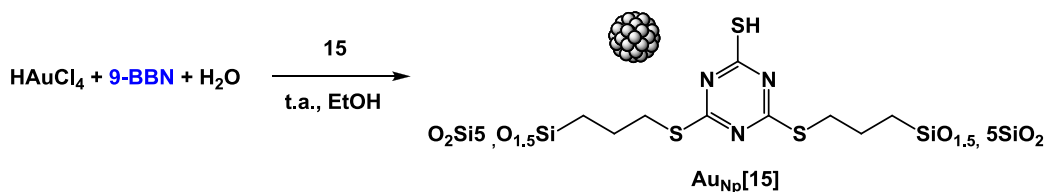


Figura 24. Imatges del TEM de **Au_{Np}[14]** usant com a reductor NaBH_4

En la figura 24, imatges del TEM del material obtingut en la reacció, s'observa la formació d'agregats de metall, part més fosca, en el material híbrid orgànico-inorgànic, part més clara.

Degut al resultat obtingut en la primera prova de formació de nanopartícules d'Au, es va decidir portar a terme la síntesi de nanopartícules usant diferents reductors amb el material **15**.

- **9-BBN (9-borabíciclo[3.3.1]nonane)**: Reductor més suau. Es va pensar en comprovar si el NaBH_4 havia provocat una reducció massa ràpida de l' Au^{3+} i per aquest motiu sabien format agregats de metall en comptes de nanopartícules.



Esquema 43. Reacció de formació de nanopartícules d'**Au_{Np}[15]** amb 9-BBN.

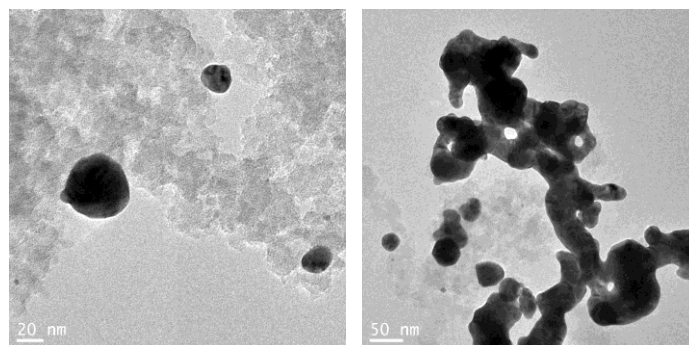
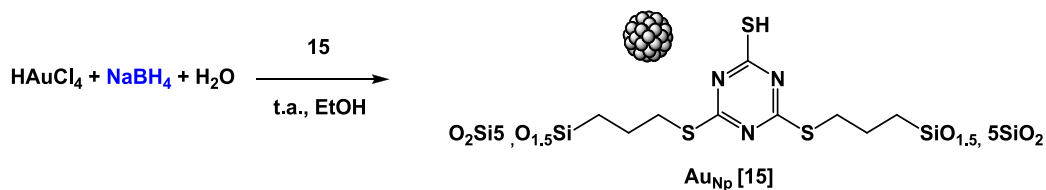


Figura 25. Imatges del TEM de **Au_{Np}[15]** usant com a reductor 9-BBN.

- **NaBH_4** : Es va voler observar si el canvi de material afectava la formació de nanopartícules.



Esquema 44. Reacció de formació de nanopartícules d'**Au_{Np}[15]** amb NaBH_4 .

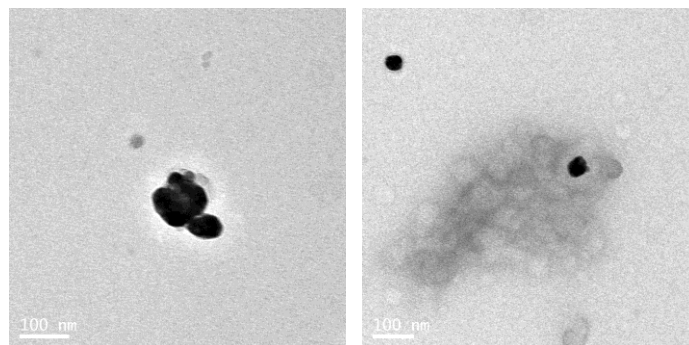
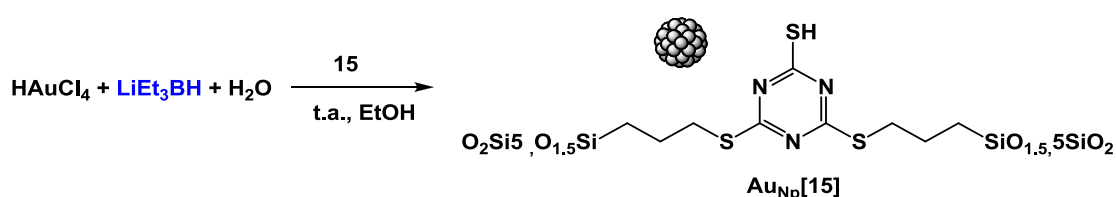


Figura 26. Imatges del TEM de **Au_{Np}[15]** usant com a reductor NaBH₄.

- **LiEt₃BH (superhydride):** Poderós agent reductor, per veure si s'observava algun canvi en la reacció i la formació de nanopartícules.



Esquema 45. Reacció de formació de nanopartícules d'**Au_{Np}[15]** amb LiEt₃BH.

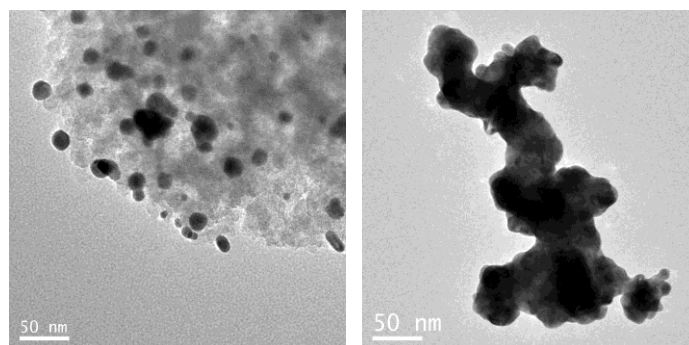
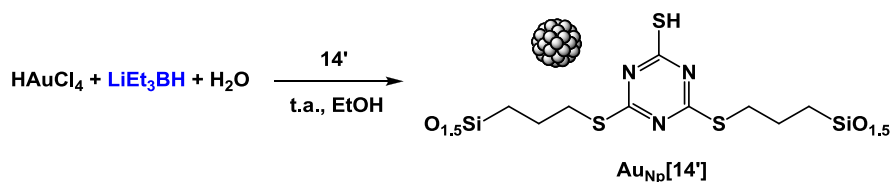


Figura 27. Imatges del TEM de **Au_{Np}[15]** usant com a reductor LiEt₃BH

Si s'observen les imatges del TEM de les figures 25, 26 i 27, en cap de les tres reaccions s'han format nanopartícules uniformes. Es poden observar agregats de metall, en el cas de les reduccions fetes amb NaBH₄ i 9-BBN s'observa alguna nanopartícula aïllada d'uns 33 nm i 54 nm respectivament i en el cas de LiEt₃BH s'observa una zona on s'han format certes nanopartícules d'entre 3-22 nm.

Tenint en compte els resultats de les reaccions anteriors es va decidir fer una última prova amb el material **14'** amb LiEt₃BH, addicionant el reductor molt lentament en el transcurs d'una hora, per veure si era possible aconseguir que la formació fos més lenta i s'aconseguissin en una mida inferior i més uniforme.



Esquema 46. Reacció de formació de nanopartícules d' $\text{Au}_{\text{Np}}[14']$ amb LiEt_3BH .

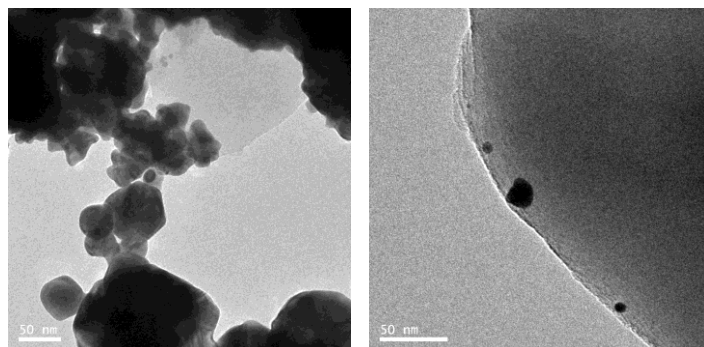


Figura 28. Imatges del TEM de $\text{Au}_{\text{Np}}[14']$ usant com a reductor LiEt_3BH .

Però es va observar la formació d'agregats de metall i només algunes nanopartícules aïllades de mida molt variable (6-150 nm i 6-140 μm).

Es va pensar que una possible resposta aquesta problemàtica era que el material híbrid orgànic-inorgànic sintetitzat, deixava els grups tiols massa separats i que aquets no eren capaços d'estabilitzar les nanopartícules d'or (figura 29).

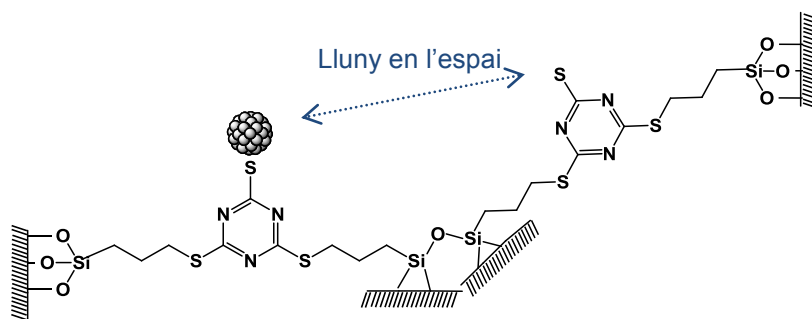


Figura 29. Model d'estabilització de les nanopartícules d'Au.

Aquesta teoria ens va fer plantejar la possibilitat de modificar l'estabilitzant. Es va pensar en utilitzar algun tiol que contingués un cadena hidrocarbonada que fos capaç d'aportar mobilitat perquè el tiol estabilitzes les nanopartícules.

Aquesta idea es va portar a terme experimentalment a partir del 1,9-nonaneditiol.

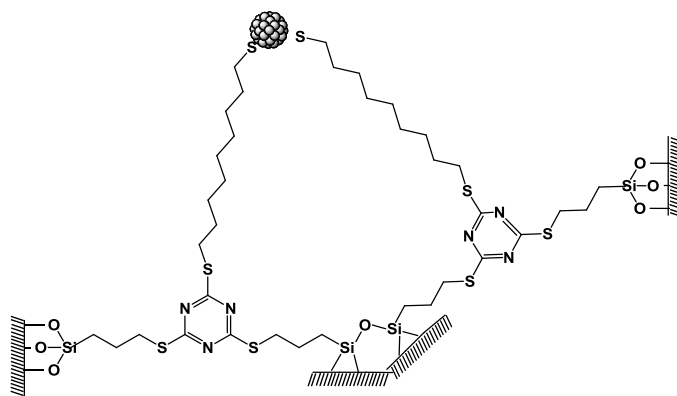
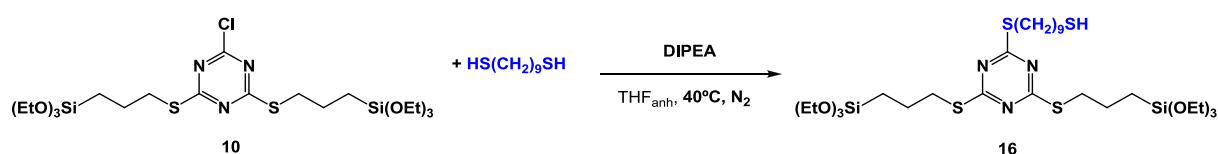


Figura 30. Model d'estabilització de les nanopartícules d'Au

Es va sintetitzar el monòmer a partir del compost **10**.



Esquema 47. Reacció de formació de **14**.

Es van utilitzar 5 equivalent del 1,9-nonaneditiol per tal d'aconseguir la total substitució del clor i evitar la formació del complex que es mostra a la figura 31.

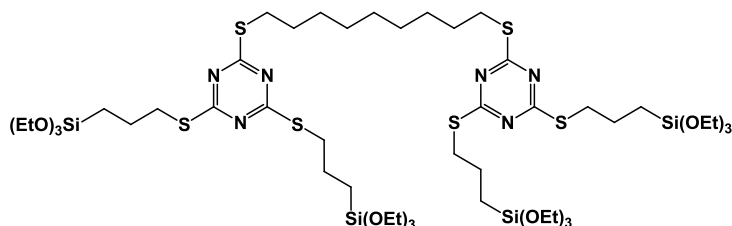


Figura 31. Possible producte de la reacció entre **10** i 1,9-nonaneditiol.

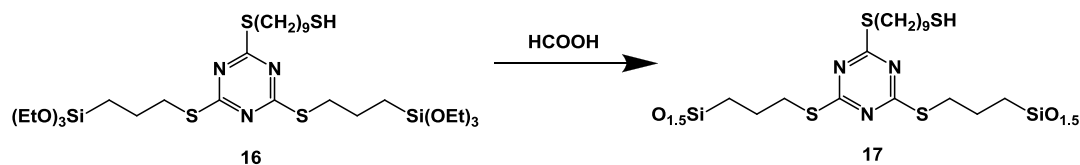
Donades les dificultats per obtenir **16**, a continuació es presenta una taula resum amb els experiments que es van anar provant.

Experiment	Condicions				Producte obtingut
	Atmosfera	Temperatura	Temps	Dissolvent	
1	N ₂	40°C	150 min	THF	10 i 16
2	N ₂	50°C	24 h	THF	10 i 16 (hidròlisi dels grups etoxisilans)
3	N ₂	50°C	24 h	Sense dis.	10 i 16
4	N ₂	50°C	5 dies	Sense dis.	16

Taula 9. Experiments per optimitzar l'obtenció de **16**.

Finalment es va aconseguir el producte **16** després de 5 dies de reacció, sense dissolvent a 50 °C i atmosfera inert.

A continuació es va procedir amb la formació del sol-gel, que es va portar a terme amb HCOOH.



Esquema 48. Procés sol-gel, formació del material **17**.

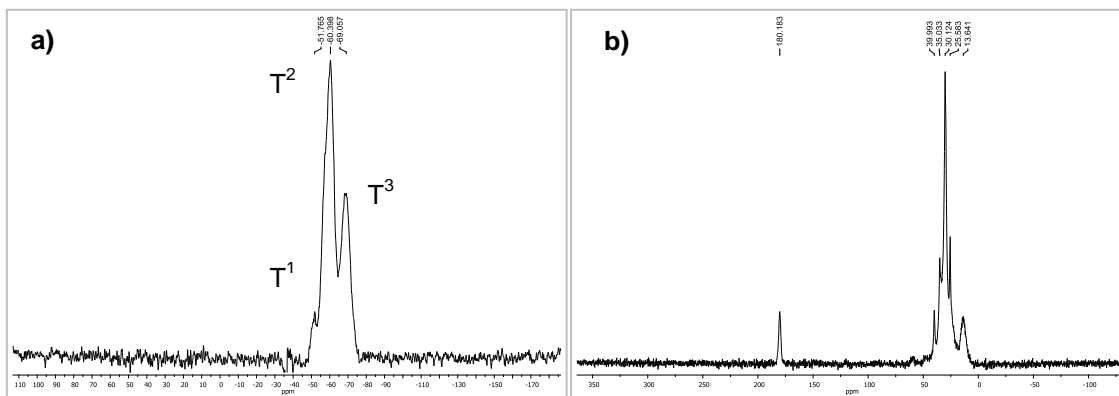
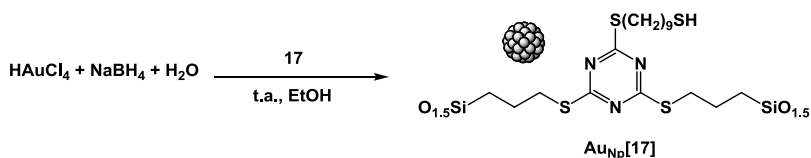


Figura 32. RMN en estat sòlid de **17** a) ^{29}Si i b) ^{13}C .

I finalment es va provar de sintetitzar les nanopartícules d'or.



Esquema 49. Reacció de formació de nanopartícules d' AuNp[17] .

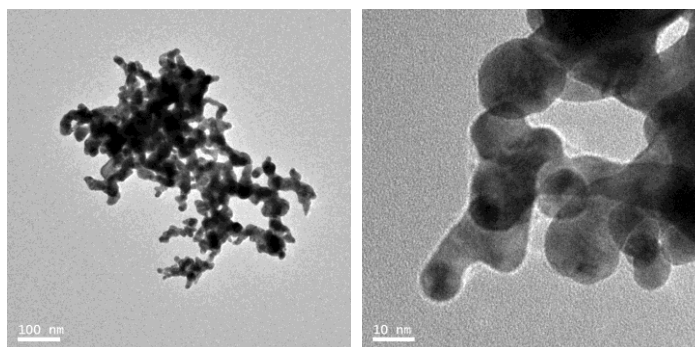


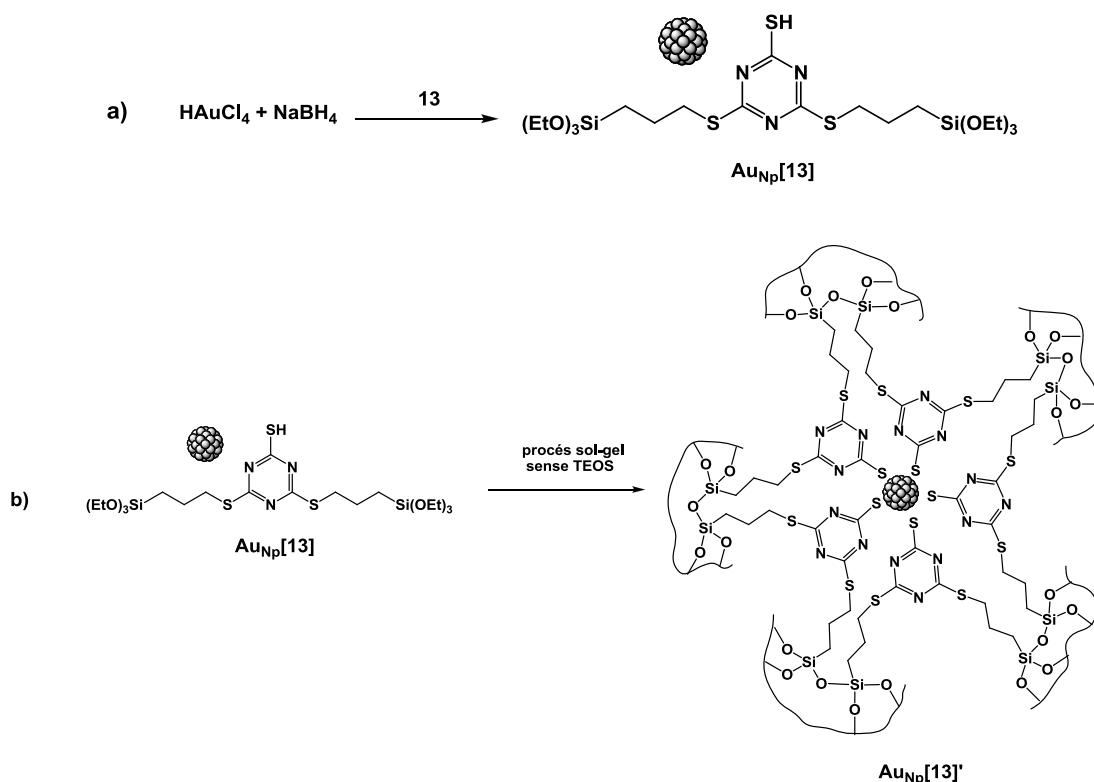
Figura 33. Imatges del TEM de AuNp[17] .

Però no es van obtenir nanopartícules d'or, es va obtenir un agregat de metall en el si del material híbrid.

Tenint en compte la dificultat per obtenir el compost **16** i degut a que no es va aconseguir la formació de nanopartícules en una primera prova del material **17**, es va

decidir no prosseguir amb l'optimització d'aquest material per aconseguir les nanopartícules, ni provar altres agents reductors per obtenir aquestes.

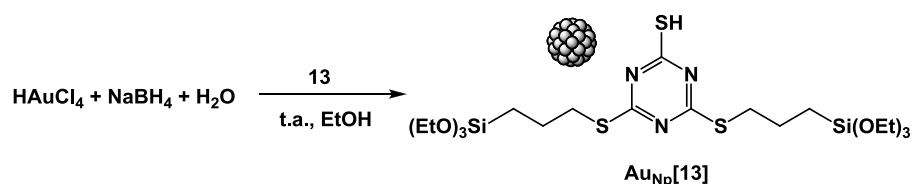
Arribats aquest punt, es va decidir fer un canvi en la ruta de síntesi per la formació de nanopartícules d'Au. De manera general, quant es porta a terme la síntesi de nanopartícules estabilitzades en materials híbrids orgànico-inorgànics, en un primer pas es prepara el dit material orgànico-inorgànic i posteriorment es prossegueix amb la síntesi de nanopartícules; aquesta es la metodologia que s'ha estat seguint al llarg del treball. Com en els casos anteriors aquesta via no ha afavorit la formació de nanopartícules, es decideix fer els passos esmentats de manera inversa. És dir, es va iniciar la síntesi de les nanopartícules a partir de la reducció de la sal d'Au (HAuCl_4) ja utilitzada, amb NaBH_4 i en presència del monòmer del material híbrid organico-inorgànic, **13** (esquema 50, a) i posteriorment es va portar a terme el procés sol-gel per aconseguir la polimerització de **13** (esquema 50, b).



Esquema 50. Nova ruta de síntesi de AuNp

En la primera reacció, la presència del grup tiol en el compost **13** seria suficient per formar les nanopartícules, de tal manera que les nanopartícules quedarien envoltades per **13** amb el grup tiol encarat a la nanopartícula i les cadenes sililades a l'exterior. En el segona reacció s'aconseguiria la condensació del material per formar el polímer que atraparà les nanopartícules en el seu interior.

Així doncs, es va portar a terme la primera reacció:



Esquema 51. Reacció de formació de $\text{Au}_{\text{Np}}[\text{13}]$

En un baló es va afegir **13** i es va dissoldre en EtOH, seguidament es va afegir una solució aquosa de HAuCl_4 , es va deixar homogeneïtzar i es va addicionar lentament una solució aquosa de NaBH_4 , es va deixar agitant a temperatura ambient durant 24 h. Al dia següent, es va evaporar el dissolvent i es va rentar el precipitat amb MeOH, H_2O i acetona successivament, obtenint un sòlid negre.

El sòlid es va caracteritzar per TEM, observant nanopartícules d'Au de mida variable (4.5 ± 1.1 nm).

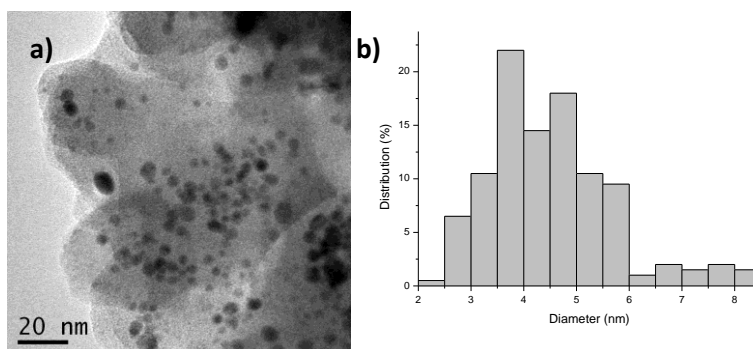


Figura 34. a) Imatges TEM i b) Distribució de mida de partícula del material $\text{Au}_{\text{Np}}[\text{13}]$.

Tot i que les nanopartícules obtingudes no eren molt uniformes, es va continuar amb el material, $\text{Au}_{\text{Np}}[\text{13}]$, per fer el següent pas que era la condensació de $\text{Au}_{\text{Np}}[\text{13}]$.

Quant es va dur a terme el procés sol-gel en diferents dissolvents i en àcids, el material $\text{Au}_{\text{Np}}[\text{13}]$ no es va dissoldre (EtOH, DMF, THF, àcid formic i àcid acètic), de manera que es va plantejar, la possibilitat de que el material hagués començat a condensar durant la formació de les nanopartícules en la primera reacció, així que es va fer RMN de ^{29}Si i de ^{13}C en estat sòlid.

A continuació es mostren els espectres en estat sòlid de $\text{Au}_{\text{Np}}[\text{13}]$.

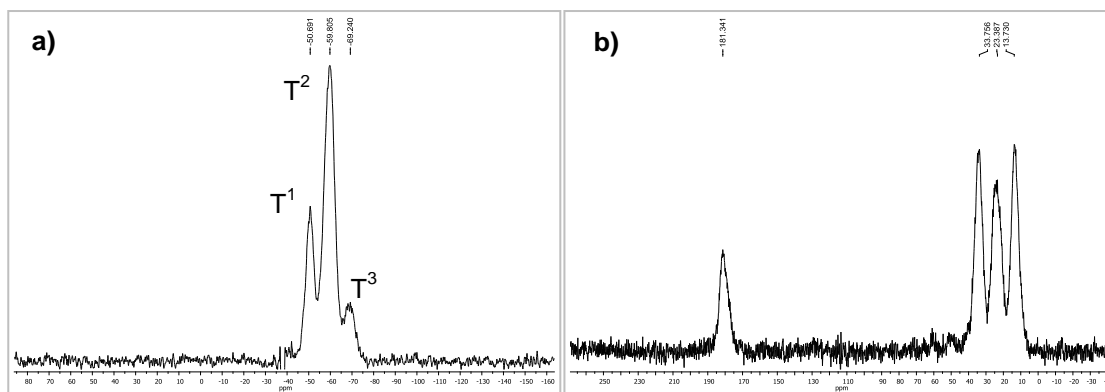
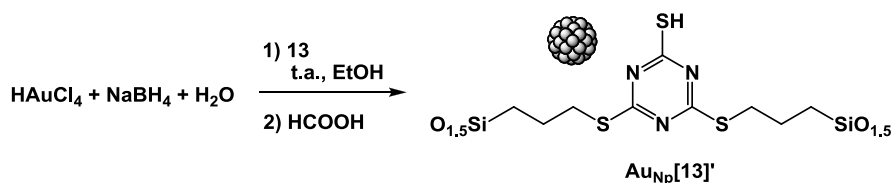


Figura 35. RMN en estat sòlid de **Au_{Np}[13]** a) ^{29}Si i b) ^{13}C .

Com es pot observar en la figura 35, en l'espectre de ^{29}Si del material **Au_{Np}[13]** s'observen senyals T¹, T² i T³, que demostraren que el material havia condensat durant la formació de les nanopartícules.

Un cop feta la primera prova i vist que s'havia aconseguit sintetitzar nanopartícules d'Au de mida força uniforme, i que amb un sol pas s'havia aconseguit també la condensació del material, tot i que no de manera completa ja que la senyal menys intensa correspon a T³, es va decidir optimitzar el procés de síntesi i donar sentit a la formació del sol-gel en un sol pas.

Aquest cop es va procedir tal i com s'explica a continuació. En un baló es va afegir **13** en EtOH, una solució aquosa de H₂AuCl₄ i en el transcurs d'una hora una solució aquosa de NaBH₄ i es va deixar a temperatura ambient durant 24 hores en continua agitació, tal i com s'havia fet en el cas anterior. Al dia següent es va afegir HCOOH (1 mmol de **10**/mL HCOOH) i es va deixar 24 hores més en agitació. D'aquesta manera es va intentar completar la condensació de **13** un cop formades les nanopartícules (esquema 52). Es va evaporar el dissolvent obtenint un sòlid negre que es va rentar i caracteritzar.



Esquema 52. Síntesi de **Au_{Np}[13]'**

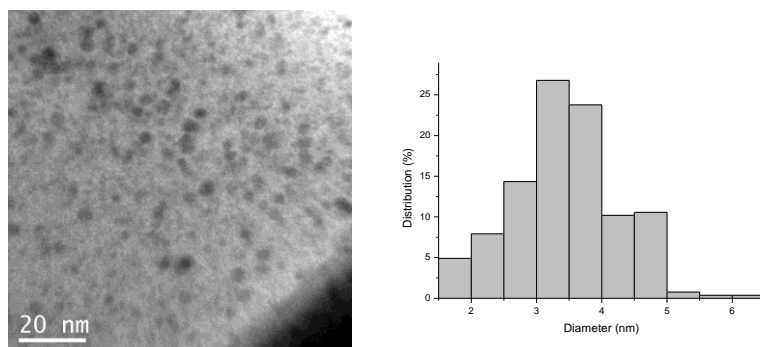


Figura 36. a) Imatges TEM i b) Distribució de mida de partícula del material **Au_{Np}[13]'**.

Es va observar la presència de nanopartícules de 3.5 ± 0.8 nm. Les imatges del TEM es van portar a terme amb dificultat, ja que era necessari fer les imatges a escala petita per tal de poder observar la presència de nanopartícules, en la imatge (figura 36 i 37) es pot observar com les nanopartícules estan totalment atrapades dins del material híbrid i per aquest motiu s'observen imatges poc enfocades amb nanopartícules a diferents plans.

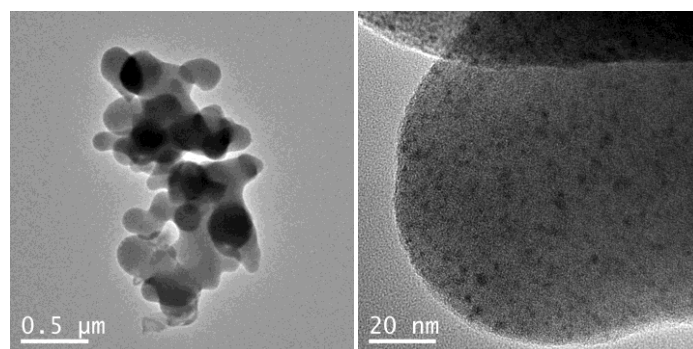


Figura 37. Imatges del TEM de **Au_{Np}[13]'**.

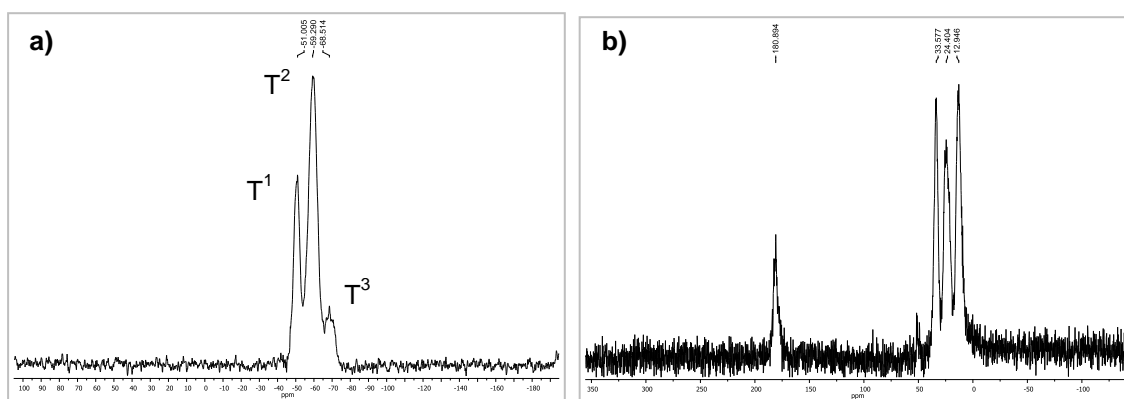


Figura 38. RMN en estat sòlid de **Au_{Np}[13]'** a) ^{29}Si i b) ^{13}C .

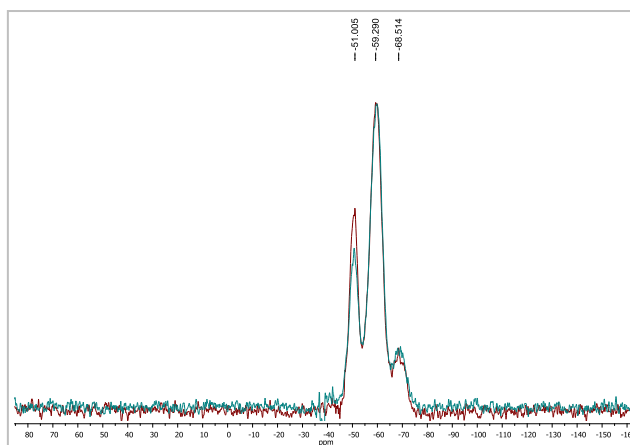


Figura 39. ^{29}Si -RMN en estat sòlid. ■ $\text{Au}_{\text{Np}}[13]'$ ■ $\text{Au}_{\text{Np}}[13]$ (sense addicionar HCOOH).

Observant la ressonància en estat sòlid es va poder afirmar que el material havia condensat (figura 38). Al comparar els espectres de ^{29}Si (figura 39) de les nanopartícules obtingudes sense addicionar HCOOH , $\text{Au}_{\text{Np}}[13]$, i aquestes últimes, havent addicionat HCOOH un cop formades, $\text{Au}_{\text{Np}}[13]'$, es va observar com els espectres eren quasi iguals, només diferien en la intensitat de la senyal T^1 que havia disminuït i que es veia compensada per T^3 .

Es va concloure que l'addició de HCOOH no aportava una total condensació del material i que en posteriors síntesis de nanopartícules d'au es podria excloure aquest últim pas.

Per últim es va determinar el percentatge d'au, amb un 29.38%. El resultat va corroborar el que s'esperava d'aquest material, aconseguir atrapar les nanopartícules d'au obtenint un alt percentatge de metall al material, de manera que amb poca quantitat d' $\text{Au}_{\text{Np}}[13]'$, es tingués una alt contingut de metall actiu per catalitzar.

Fins aquí la síntesi de nanopartícules d'au estabilitzades amb nous materials híbrids orgànico-inorgànics. Degut a que no es van poder dur a terme proves de catàlisi amb el material sintetitzat, s'espera en un futur poder continuar treballant amb aquest material i haver aconseguit obrir un camí en la catàlisi de nanopartícules d'au reciclables i reutilitzables en catàlisi.

4. CONCLUSIONS

1. S'han reproduït les síntesis de nanopartícules de Ru i Rh estabilitzades amb el compost altament fluorat, **4**, descrita per la Dra. Sandra Niembro a la seva tesi. Han resultat ser bons catalitzadors de reaccions d'hidrogenacions d'arens i hidròlisi de nitrils respectivament.
2. S'han sintetitzat per primera vegada nanopartícules d'Ir i Os estabilitzades amb el compost altament fluorat, **4**.
S'ha assajat l'activitat catalítica de les nanopartícules d'Ir estabilitzades per **4**, en la reacció d'alquilació d'amines amb alcohols. Els resultats previs mostren una baixa transferència d'hidrogen.
Les nanopartícules d'Os estabilitzades en **4** han resultat ser un bon catalitzador en l'oxidació aeròbica de l'alcohol benzílic. S'ha assajat l'activitat de les nanopartícules d'Os en l'oxidació aeròbica de l'estirè i es preveu que'n un futur es pugui optimitzar.
3. Mitjançant mètodes de substitució nucleòfila aromàtica s'ha sintetitzat un nou monòmer **13**, que mitjançant el procés sol-gel per policondensació ha donat lloc als nous materials híbrids orgànico-inorgànics: **14** (en medi aquós, en absència de TEOS), **14'** (en HCOOH, en absència de TEOS) i **15** (en medi aquós, amb 5 eq de TEOS).
S'han aconseguit sintetitzar nanopartícules d'Au estabilitzades per **13** i es preveu en un futur poder iniciar els assajos per observar la seva activitat catalítica.

5. DESCRIPCIÓ EXPERIMENTAL

Consideracions generals

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN): Els espectres de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN s'han enregistrat al Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant els aparells Bruker DPX-250MHz, DPX-360MHz. Els desplaçaments es donen en δ (ppm), usant com a referència interna el dissolvents residual no deuterat (7.26 ppm en el cas de ^1H per CHCl_3).

Els espectres de ressonància magnètica nuclear en estat sòlid han estat enregistrats al Servei de RMN de la UAB a 79.5 MHz pel cas de ^{29}Si -RMN i 100.62 MHz pel cas de ^{13}C -RMN, en un espectròmetre Bruker AV400WB. Els espectres han estat calibrats amb una mostra externa d'adamantà pel ^{13}C i DSS (sal sòdica de l'àcid 2,2-dimetil-2-silapentà-5-sulfònic) pel ^{29}Si .

Espectroscòpia d'infraroig (IR): Els espectres han estat enregistrats en un espectrofotòmetre d'una sola reflectància Bruker Tensor 27 amb ATR (*Attenuated Total Reflectance*) Golden Gate i finestra de diamant, o bé en pastilla de KBr en un espectrofotòmetre model JASCO ET/IR-430.

Espectrometria de masses d'alta resolució (HR-EM): Els espectres de masses han estat realitzats al Servei d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona emprant un espectròmetre de masses d'alta resolució micrOTOFQ de Bruker Daltonics equipat amb una font d'ionització d'electrospray.

Cromatografia de gases (CG): Les anàlisis per cromatografia de gasos s'han realitzat en un cromatograf/equip *Agilent Technologies 7890A* equipat amb una columna *Agilent HP-5* (30 m x 0.320 mm x 0.25 μm) i un detector FID.

Microscòpia electrònica de transmissió (TEM: *Transmission Electron Microscopy*): La microscòpia electrònica de transmissió s'ha realitzat al Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona amb un microscopi electrònic de transmissió de 200 KV JEOL JEM-2011. Les mostres han estat preparades depositant una gota de suspensió de les nanopartícules en etanol sobre una reixeta de microscòpia de coure recoberta d'un film de carbó amorf de 4-6 nm de gruix, i deixant que el dissolvent s'evapori lentament.

Per establir el diàmetre de les nanopartícules s'utilitza el programa *Gatan DigitaMicrograph* per Windows. Les dades obtingudes s'expressen en forma d'histograma utilitzant el programa estadístic *OriginPro 8* per Windows.

Anàlisis elementals (AE): Les anàlisis elementals de C, H i N han estat realitzades pel Servei d'Anàlisi Química de la UAB o pel Servei de Microanàlisi del CSIC de Barcelona.

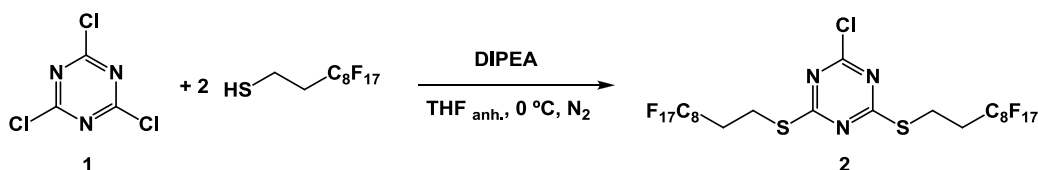
Les anàlisis de Au, Rh, Ru, Os i Ir s'han efectuat per la tècnica de plasma d'inducció acoblat (*Inductively Coupled Plasma*, ICP) en un aparell multicanal "Perkin Elmer" model Optima 3200 RL, als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

Altres:

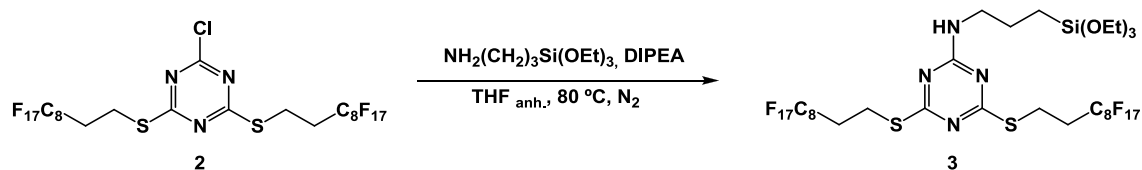
Les reaccions que requereixen atmosfera inert s'han realitzat utilitzant tècniques de Schlenk convencionals.

Els reactius comercials s'han usat directament sense més purificació. Els dissolvents s'han anhidritzat mitjançant procediments estàndard.

Preparació dels estabilitzants

Preparació del 2-cloro-4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina, 2.

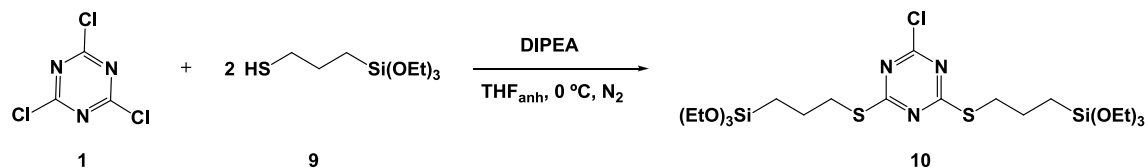
En un tub Schlenk de 250 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix clorur de cianuril (0.20 g, 1.08 mmol), es fan cicles buit/N₂ per aconseguir atmosfera inert, s'hi addiciona THF (15 mL, anhidre) i DIPEA (0.6 mL, 3.44 mmol) i es submergeix el tub Schlenk en un bany d'aigua-gel. S'acobla un embut d'addició al tub Schlenk. Es prepara una dissolució de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecantiol (0.5 mL, 1.73 mmol) en THF (20 mL, anhidre), es transfereix la solució al embut d'addició i s'afegeix lentament al tub Schlenk. La mescla es deixa durant 150 min. a 0 °C. Finalment s'evapora el dissolvent i s'afegeix EtOH, el sòlid es separa per filtració i es renta amb EtOH. S'obtenen 0.90 g (rdt. quantitatiu) d'un sòlid blanc caracteritzat com **2**. **Fm**: C₂₃H₈ClF₃₄N₃S₂; **Mm**: 1071.86; **Pf**: 68-70°C; ¹H-RMN (360 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.36 (m, 4H, SCH₂), 2.57 (m, 4H, CH₂CF₂); ¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 182.4 (C_{Ar}S), 169.0 (C_{Ar}Cl), 121.8-106.2 (abs. compl., C₈F₁₇) 31.4 (t, J_{CF} = 22.1 Hz, CH₂CF₂), 22.1 (SCH₂); IR (ATR) ν (cm⁻¹): 1519, 1464, 1198, 1144.

Preparació de 4,6-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-*N*-(3-(triètoxisilil)propil)-1,3,5-triazina-2-amina, 3.

En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix 2-cloro-bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodeciltio)-1,3,5-triazina (0.60 g, 0.56 mmol) i es fan cicles buit/N₂ per aconseguir atmosfera inert. S'addiciona THF (8 mL, anhidre), DIPEA (0.15 mL, 0.84 mmol), (3-aminopropil)-triètoxisilà (0.20 mL, 0.84 mmol) i s'escalfa a 80 °C durant 48 h. S'evapora el dissolvent i el sòlid resultant es renta amb CH₃CN anhidre. Degut a la seva baixa solubilitat, el sòlid s'extreu amb CHCl₃ en un Soxhlet durant una nit. S'evapora el dissolvent i s'obtenen 0.65 g (93% rdt.) d'un sòlid blanc caracteritzat com **3**. **Fm**: C₃₂H₃₀F₃₄N₄O₃S₂Si; **Mm**: 1256.77; **Pf**: 59-61°C; ¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5.63 (t, J = 6.5 Hz, 1H, NH), 3.82 (q, J = 7.0 Hz, 6H, OCH₂),

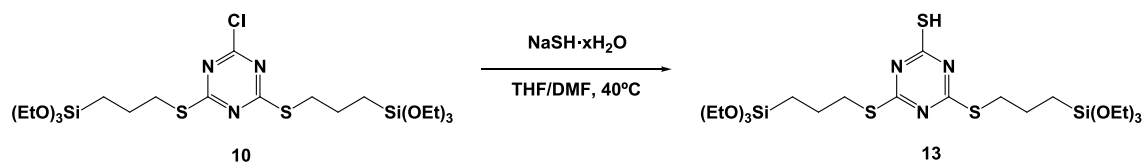
3.42 (q aparent, 2H, NHCH_2), 3.26 (m, 4H, SCH_2), 2.56 (m, 4H, CH_2CF_2), 1.71 (m, 2H), 1.22 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H, CH_3), 0.65 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, SiCH_2); ^{13}C -RMN (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 179.4, 178.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$), 163.1 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{S}$), 122.0-106.26 (abs. compl., C_8F_{17}), 58.8 (OCH_2), 43.5 (HNCH_2), 32.1 (m, CH_2CF), 23.0 (CH_2), 21.4 (m, SCH_2), 18.5 (OCH_2CH_3), 7.9 (CH_2Si); IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3271, 2977, 16045, 1528, 1198, 1146, 1081; HR-MS: calculada per $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1257.1057; trobada: 1257.1040.

Preparació del 2-cloro-4,6-bis((3-trietoxisilil)propil)tio)-1,3,5-triazina, 10.



En un tub Schlenk de 250 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix clorur de cianuril (1.00 g, 5.42 mmol), es fan cicles buit/ N_2 per aconseguir atmosfera inert, s'hi addiciona THF (50 mL, anhidre) i DIPEA (2.8 mL, 16.07 mmol) i es submergeix el tub Schlenk en un bany d'aigua-gel. S'acobla un embut d'addició al tub Schlenk. Es prepara una dissolució de (3-mercaptopropil)-trietoxisilà (2.6 mL, 10.70 mmol) en THF (40 mL, anhidre), mitjançant embut d'addició s'afegeix lentament la dissolució al tub Schlenk i es deixa la reacció 150 min. a 0 °C. Finalment s'evapora el dissolvent i s'extreu el producte amb hexà mitjançant una filtració per cànula per evitar el contacta amb l'atmosfera. S'evapora l'hexà obtenint 2.82 g (90% rdt.) d'un oli groc caracteritzat com **10**. El producte s'emmagatzema en un tub tancat sota atm. d'argó i a baixa temperatura. **Fm**: $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$; **Mm**: 587.1742; ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 3.80 (q, $J=7.0$ Hz, 12H, OCH_2), 3.13 (t, $J=7.4$ Hz, 4H, SCH_2), 1.83 (quint aparent, 4H, CH_2), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, 18H, OCH_2CH_3), 0.75 (t, $J=8.3$ Hz, 4H, SiCH_2); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 182.9 (SC_{Ar}), 168.0 (ClC_{Ar}), 58.4 (OCH_2), 33.4 (SCH_2), 22.6 (CH_2), 18.2 (OCH_2CH_3), 10.0 (SiCH_2); IR (ATR) ν (cm^{-1}): 2975, 2927, 2887, 1508, 1466, 1243, 1103, 1080; HR-MS: calculada per $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 610.1634; trobada: 610.1632.

Preparació del 4,6-bis((3-trietoxisilil)propil)tio)-1,3,5-triazina-2-tiol, 13.

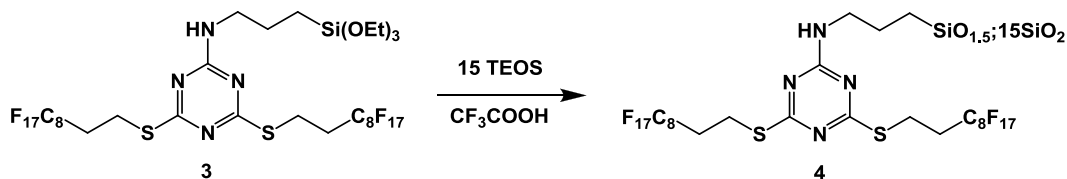


En un baló de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica s'introdueix 2-cloro-4,6-bis((3-trietoxisilil)propil)tio)-1,3,5-triazina (0.80 g, 1.36 mmol) en THF (4 mL) i DMF (2

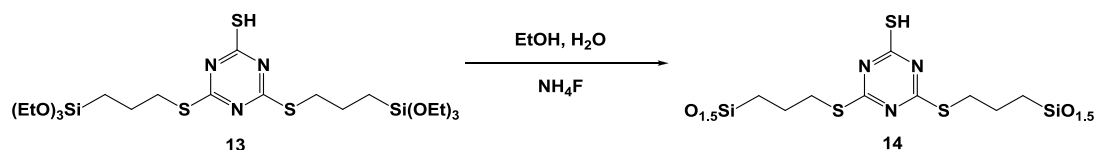
mL). En un vial es dissol NaSH (0.15 g, 2.67 mmol) en H₂O destil·lada (0.4 mL). Aquesta dissolució s'afegeix lentament al baló. Es deixa agitant a 40 °C durant 150 min. S'afegeix en continua agitació, H₂O (10 mL), i s'addiciona HCl (1M) fins que la solució està a pH = 3. Es fa una extracció amb CH₂Cl₂ i dues extraccions amb H₂O, s'asseca la fase orgànica amb Na₂SO₄ i s'evapora el dissolvent obtenint 0.65 g (79% rdt.) d'un oli groc caracteritzat com **13**. **Fm**: C₂₁H₄₃N₃O₆S₃Si₂; **Mm**: 585.9486; **¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 3.82 (q, *J*=7.0 Hz, 12H, OCH₂), 3.16 (t, *J*=7.1 Hz, 4H, SCH₂), 1.82 (quint aparent, 4H, CH₂), 1.21 (t, *J*=7.0 Hz, 18H, OCH₂CH₃), 0.74 (t, *J*=8.1 Hz, 4H, SiCH₂),. **¹³C-RMN (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 180.8 (SC_{Ar}), 175.5 (HSC_{Ar}), 58.5 (OCH₂), 33.5 (SCH₂), 22.7 (CH₂), 18.3 (OCH₂CH₃), 10.0 (SiCH₂). **IR (ATR) ν (cm⁻¹)**: 2972, 2884, 1650, 1508, 1387, 1240, 1072, 957, 949, 785, 624. **HR-MS: calculada per [M+Na]⁺**: 608.1745; **trobada**: 608.1744.

Preparació dels materials híbrids

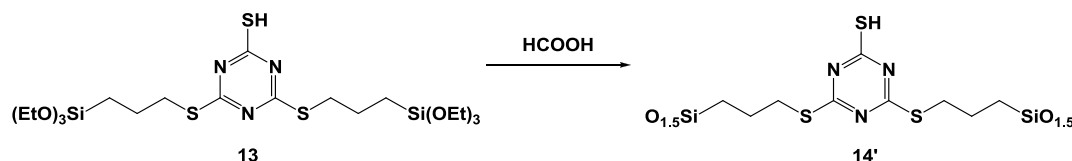
Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 4.



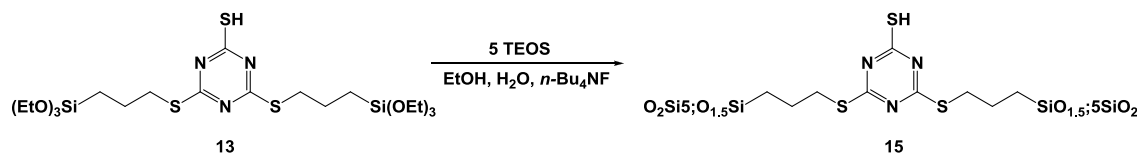
S'addiciona gota a gota àcid trifluoroacètic (1.8 mL) sobre una mescla de **3** (0.30 g, 0.24 mmol) i TEOS (0.77 g, 3.61 mmol). S'agita la mescla a temperatura ambient durant 5 min. i es deixa reposar. Passades dues hores es comença a observar gelificació. El gel es deixa envellir durant 5 dies; s'evapora l'excés d'àcid, es tritura el gel i es renta per filtració successivament tres cops amb cadascun dels següents dissolvents: CH₂Cl₂, H₂O, EtOH i Et₂O. El material es polvoritza i s'asseca al buit a 80 °C (0.50 g). **¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** 178.2, 161.8, 117.4-108.3, 60.2, 42.2, 31.4, 20.7, 16.2, 8.6; **²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -62.0 (T³), -90.2 (Q²), -98.8 (Q³), -108.2 (Q⁴); **AE trobat:** C: 14.02 i 14.29 %; H: 1.27 i 1.30 %, N, 2.47 i 2.46 %. Els resultats estableixen 0.441 mmol de lligand/g).

Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic, 14 (medi aquós).

Es prepara una solució **A** que conté **13** (1.00 g, 1.71 mmol) i EtOH (1 mL). Per una altra banda es prepara una solució **B** que conté EtOH (0.7 mL), H₂O (0.2 mL, 10.3 mmol) i NH₄F (1 µL, 0.034 mmol). Tot agitant, s'afegeix la solució **B** sobre **A**; s'atura l'agitació i es deixa reposar la mescla. S'observa la formació d'un gel transparent groc en 24 h. Es deixa envellir el gel a temperatura ambient durant 5 dies. Es tritura el gel, es separa per filtració i es renta successivament tres cops amb cadascun dels següents dissolvents: CH₂Cl₂, H₂O, EtOH, i Et₂O. El material es polvoritza i s'asseca al buit a 80 °C (0.42 g). ¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 180.3, 170.5, 152.5, 58.6, 33.7, 27.8, 13.1; ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -51.7 (T¹), -60.0 (T²), -69.5 (T³).

Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 14' (en àcid fòrmic).

S'addiciona gota a gota àcid fòrmic (0.17 mL) sobre **13** (0.10 g, 0.17 mmol). S'agita la mescla a temperatura ambient i es deixa reposar. El gel es deixa envellir durant 5 dies i s'evapora l'excés d'àcid. Es tritura el gel i es renta per filtració successivament tres cops amb els següents dissolvents: CH₂Cl₂, H₂O, EtOH, Et₂O. El material es polvoritza i s'asseca al buit a 80 °C (0.03 g). ¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm): 181.4, 171.7, 34.3, 25.2, 13.1; ²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm): -59.8 (T²), -67.2 (T³). **AE trobat (per duplicat):** 26.35 i 26.29 % C, 3.49 i 3.77 % H, 9.27 i 9.17 % N (2.334 mmol de lligand/g).

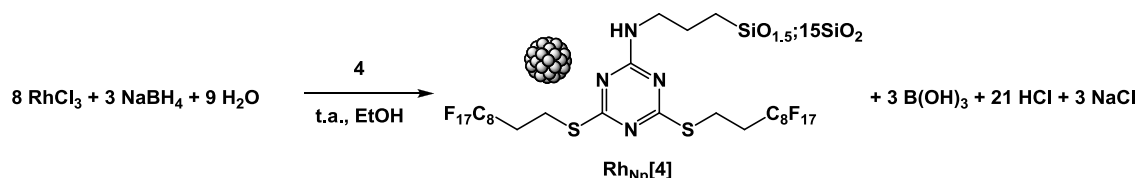
Preparació del material híbrid orgànic-inorgànic 15.

Es prepara una solució **A** amb **13** (0.65 g, 1.11 mmol), TEOS (0.37 g, 1.77 mmol) i EtOH (1 mL). Per una altra banda es prepara una solució **b** amb EtOH (0.7 mL), H₂O

(0.2 mL, 10.3 mmol) i TBAF (1 μ L, 0.034 mmol). S'afegeix amb continua agitació la solució **B** sobre **A**, amb poques hores s'observa la formació d'un gel blanc opac. Aquest material es deixa envellir a temperatura ambient durant 5 dies. Es tritura el gel format, es separa per filtració i es renta successivament tres cops amb els següents dissolvents: CH₂Cl₂, H₂O, EtOH, i Et₂O. El material es polvoritza i s'asseca al buit a 80 °C (0.42 g). **¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** 181.4, 171.9, 59.7, 30.7, 24.7, 13.5; **²⁹Si-RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -59.2 (T²), -66.50 (T³), -93.7 (Q²), -101.8 (Q³), -111.4 (Q⁴); **AE trobat (per duplicat):** 18.36 i 18.45 % C, 3.03 i 3.00 % H, 5.20 i 5.25 % N (1.360 mmol de lligand/g).

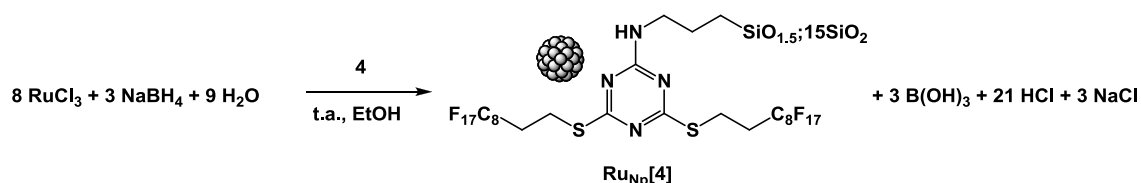
Preparació de nanopartícules metàl·liques

Preparació de nanopartícules de Rodi(0) estabilitzades per 4 (Rh:4, 1:1).



En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **4** (0.10 g, 0.04 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g, 0.04 mmol) en aigua (2 mL). Sobre aquesta dissolució s'afegeix lentament una solució de NaBH_4 (0.08 g, 0.14 mmol) en aigua (2 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. Evaporem el dissolvent i afegim MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 2.3 % Rh. **TEM (ϕ):** 2.8 ± 0.4 nm.

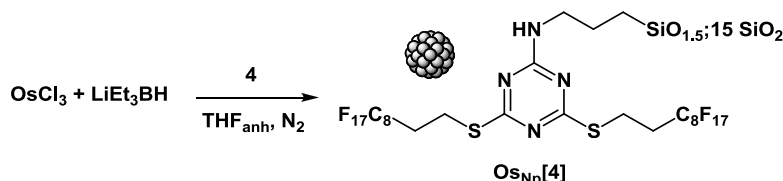
Preparació de nanopartícules de Ruteni(0) estabilitzades per 4 (Ru:4, 1:1).



En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **4** (0.10 g, 0.05 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de $\text{RuCl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g, 0.05 mmol) en aigua (2 mL). Sobre aquesta dissolució, s'afegeix lentament una solució de NaBH_4 (0.05 g, 0.13 mmol) en aigua (2 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient

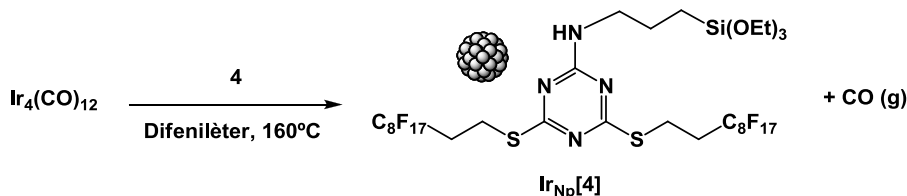
durant 24 h. S'evapora el dissolvent i s'afegeix MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb metanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 1.9 % Ru. **TEM (ϕ):** 1.2 ± 0.3 nm.

Preparació de nanopartícules d'Osmi(0) estabilitzades per **4** (Os:4, 1:1)

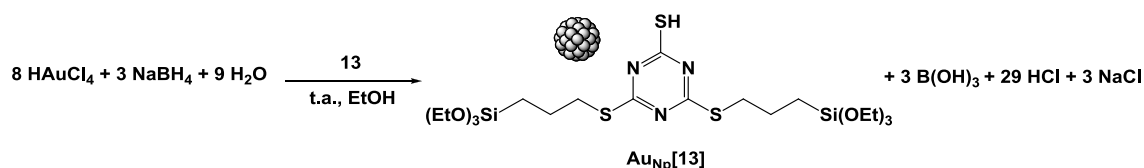


En un tub Schlenk de 50 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix l'estabilitzant **4** (0.63 g, 0.5 mmols) i es fan cicles buit/ N_2 per aconseguir atmosfera inert i a continuació s'addiciona THF (10 mL, anhidre). Seguidament, amb forta agitació s'afegeix $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.16 g, 0.5 mmols). Sobre aquesta dissolució s'afegeix lentament una solució de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ (*Super-Hydride*, 1M) en THF (7mL) i es deixa a temperatura ambient durant 2h. S'evapora el dissolvent i el sòlid es centrifuga i es renta amb etanol, aigua i acetona, successivament, obtenint un sòlid negre. **AE trobat:** 11.2 % Os; **TEM (ϕ):** 1.3 ± 0.2 nm.

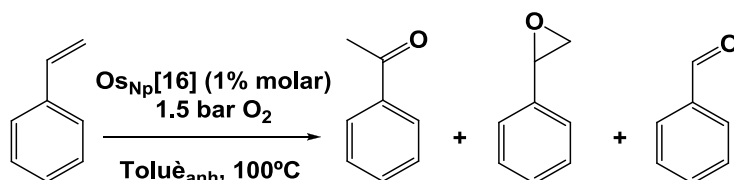
Preparació de nanopartícules d'Iridi(0) estabilitzades per **4** (Ir:4, 1:1).



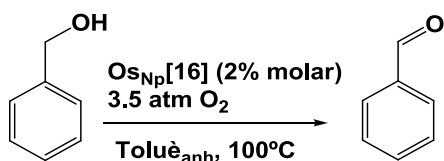
En un tub Schlenk de 25 mL s'afegeix $\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$ (0.1 g, 0.09 mmol) i **4** (0.11 g, 0.09 mmol), es fan cicles buit/ N_2 per aconseguir atmosfera inert, s'afegeix difenilèter (5 mL) i es deixa homogeneïtzar amb forta agitació durant 90 min. S'acoba al tub Schlenk un refrigerant de reflux i es deixa a 160 °C durant 24 h. La solució inicialment verda, esdevé groga al augmentar la temperatura i finalment negra. Es fan rentats amb toluè i s'acaba d'assecar el material al buit. S'obté un sòlid negre. **IR (ATR) ν (cm^{-1}):** 2342, 2056, 1583, 1531, 1487, 1200, 1048, 947, 798, 703, 651; **AE:** 14.6 % de Ir; **TEM (ϕ):** 1.1 ± 0.2 nm.

Preparació de nanopartícules d'Or(0) estabilitzades per **13 (Au:13, 1:1)**

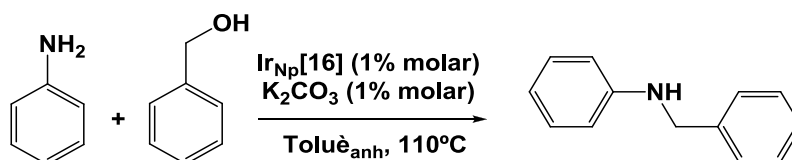
En un baló de 100 mL de capacitat proveït d'agitació magnètica, s'introdueix **13** (0.1 g, 0.17 mmol) i etanol (18 mL). S'afegeix una solució de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.07 g, 0.17 mmol) en aigua (10 mL). Sobre aquesta dissolució s'hi afegeix lentament una solució de NaBH_4 (0.02 g, 0.55 mmol) en aigua (4 mL) i es deixa agitant a temperatura ambient durant 24 h. S'evapora el dissolvent i s'afegeix MeOH. El precipitat es centrifuga i es renta amb MeOH, aigua i acetona, obtenint un sòlid negre. **^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** 181.6, 34.5, 24.5, 13.6; **^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS) δ (ppm):** -50.8 (T^1), -59.6 (T^2), -68.1 (T^3); **AE trobat:** 29.38 % Au. **TEM (ϕ):** 3.5 \pm 0.8 nm.

Catàlisi**Assaig de l'activitat catalítica de les nanopartícules de Os i Ir****Reacció d'oxidació aeròbica de l'estirè catalitzada per Os_{Np}** 

En un reactor d'alta pressió Fischer-Porter de 100 mL proveït d'agitació magnètica s'introdueixen Os_{Np} (0.10 mg), estirè (0.115 mL, 1 mmol) i undecà com a patró intern (0.106 mL, 0.5 mmol), es fan cicles buit/ N_2 per aconseguir atmosfera inert i s'afegeix toluè (10 mL, anhidre). Es fan cicles O_2 /buit i es deixa a 3.5 bar O_2 (0.5 bar sobre atmosfera ambient) i 100 °C durant 20 hores. La conversió de l'estirè i els rendiments dels tres productes anticipats es determinen per CG i són corregits respecte el patró intern.

Reacció d'oxidació aeròbica d'alcohols catalitzada per Os_{Np}

En un reactor Fischer-Porter de 25 mL proveït d'agitació magnètica s'afegeixen Os_{Np} (0.03 g), alcohol benzílic (0.104 mL, 1 mmol) i undecà com a patró intern (0.106 mL, 0.5 mmol), es fan cicles buit/N₂ per aconseguir atmosfera inert i s'afegeix toluè (5 mL, anhidre). Es fan cicles O₂/buit i es deixa a 3.5 bar O₂ (2.5 bar sobre atmosfera ambient) i 100 °C durant 15 hores. La conversió i el rendiment del producte anticipat es determina per CG i és corregit respecte el patró intern.

Reacció d'alquilació d'amines amb alcohols catalitzada per Ir_{Np}

En un tub Schlenk de 5 mL proveït d'agitació magnètica s'introdueixen Ir_{Np} (0.01 g), K₂CO₃ (0.001 g), anilina (0.019 mL, 1 mmol), alcohol benzílic (0.104 mL, 1 mmol) i undecà com a patró intern (0.106 mL, 0.5 mmol) en toluè (0.1 mL, anhidre), es deixa a 110°C durant 17 h. La conversió i el rendiment del producte anticipat es determina per CG i és corregit respecte el patró intern.

**NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES ESTABILITZADES
EN MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNICO-INORGÀNICS.
APLICACIONS EN CATÀLISI.**

Annex: Col·lecció d'espectres

Sílvia Donnici Garcia

Màster en Experimentació Química

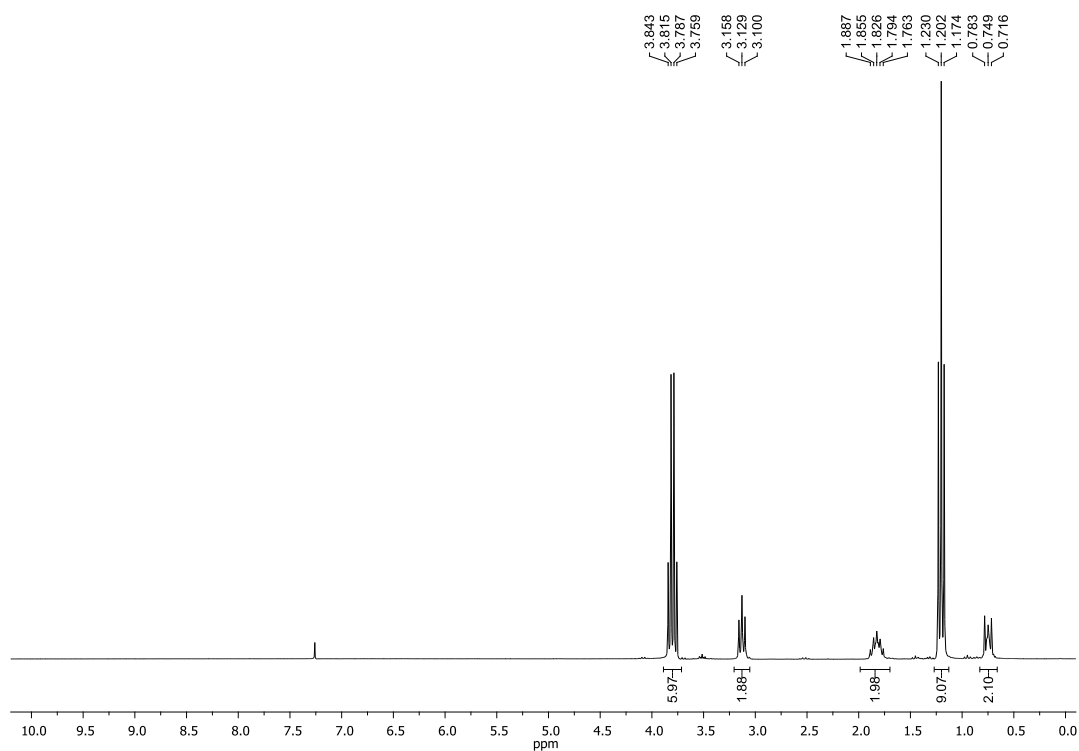
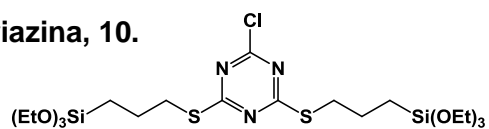
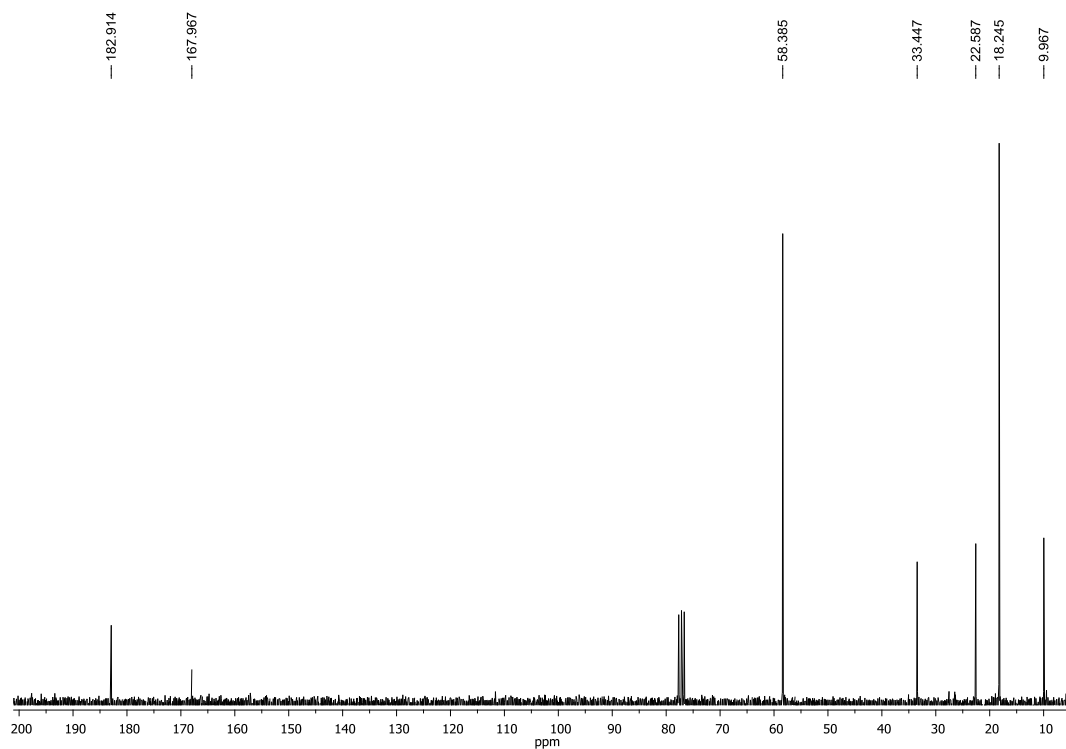
Treball de Recerca

Dirigit per la Dra. Adelina Vallribera i el Dr. Alexandr Shafir

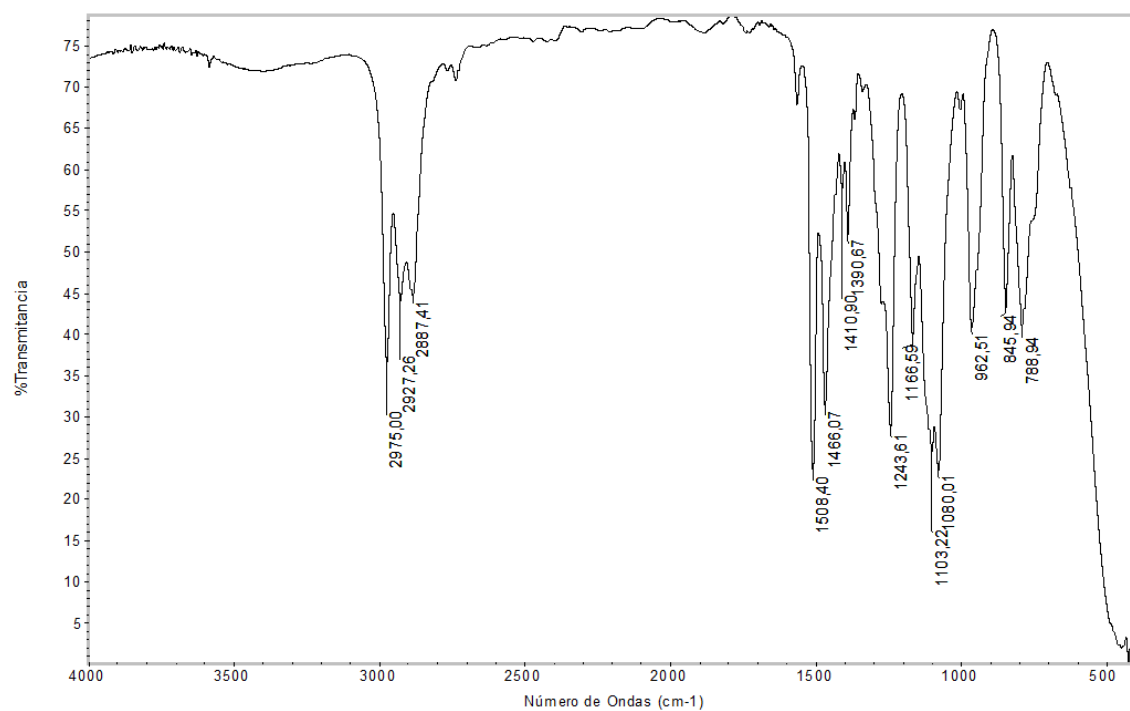
Universitat Autònoma de Barcelona

Facultat de Ciències, Departament de Química

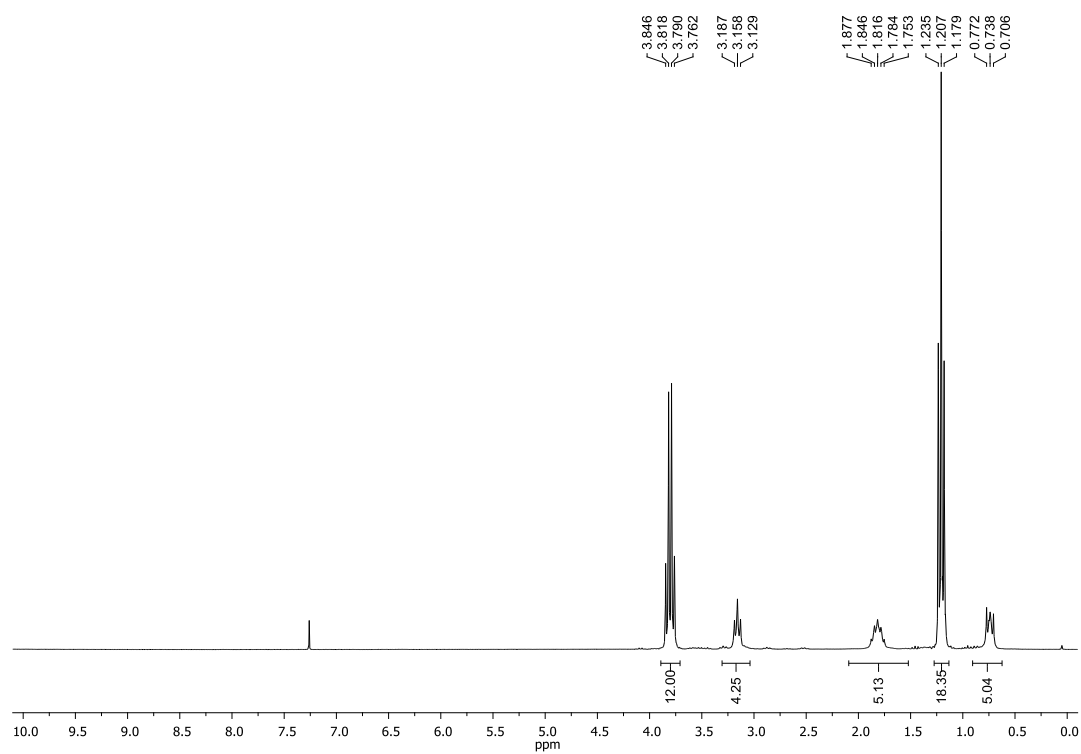
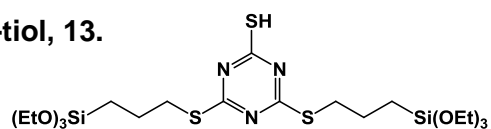
2011

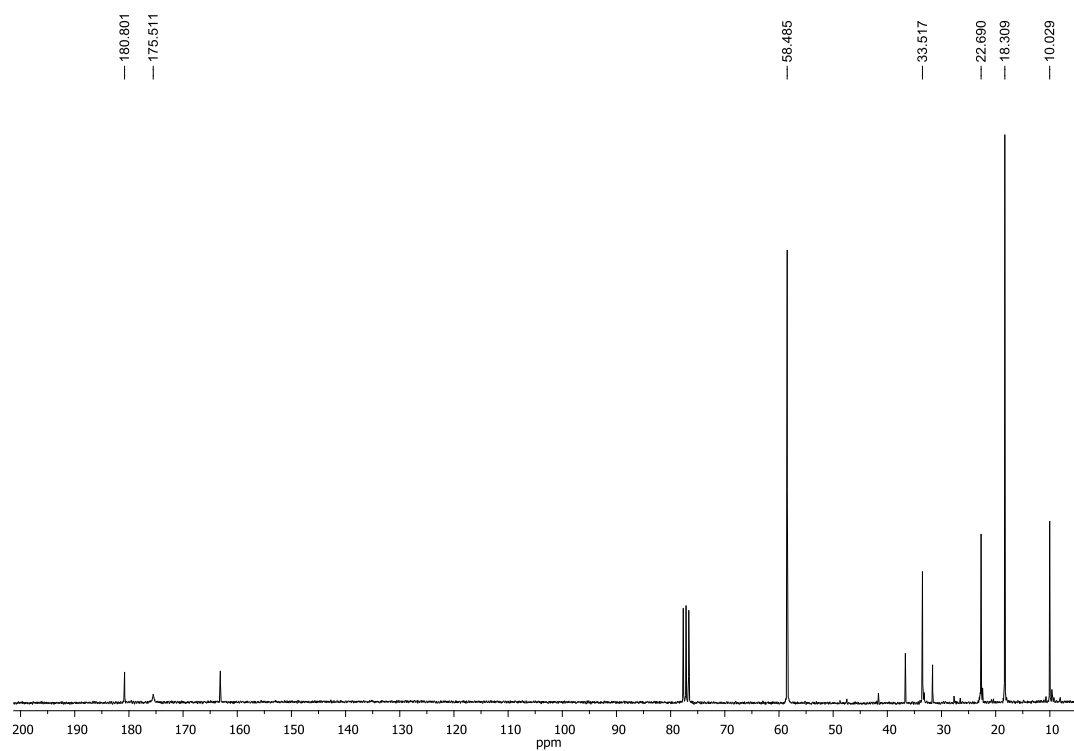
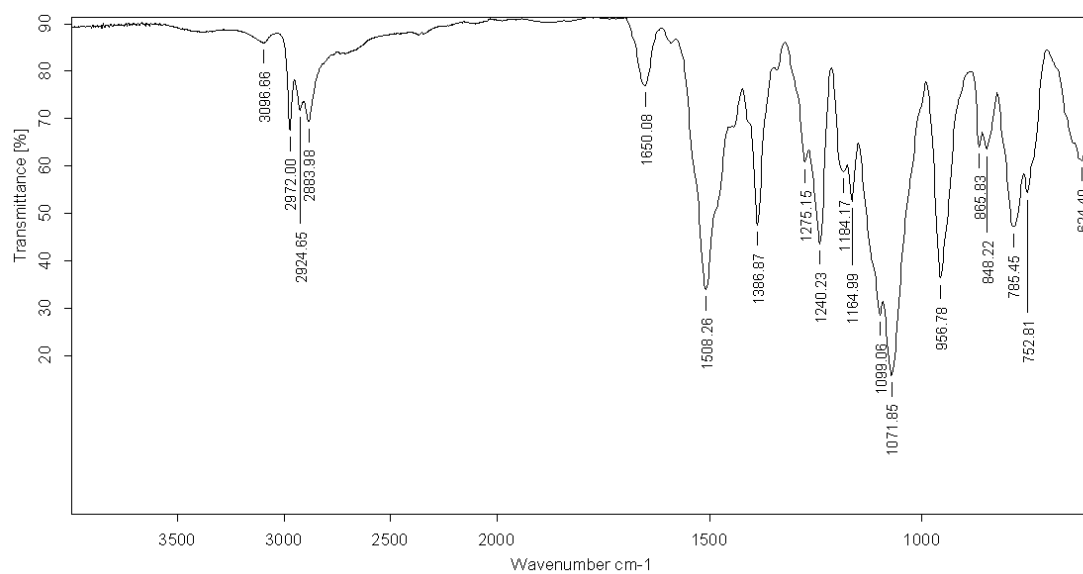
2-cloro-4,6-bis((3-trietoxisilil)propil)tio)-1,3,5-triazina, 10.**¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃)****¹³C-RMN (62.5 MHz, CDCl₃)**

IR (ATR)

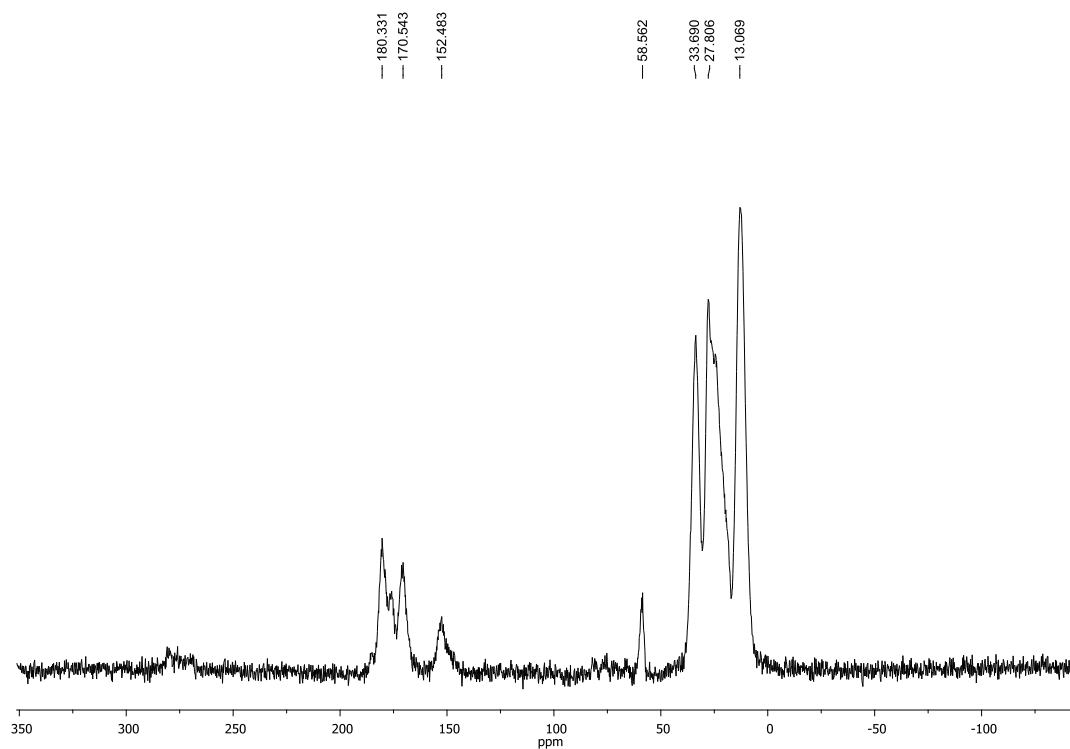
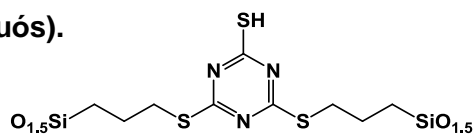
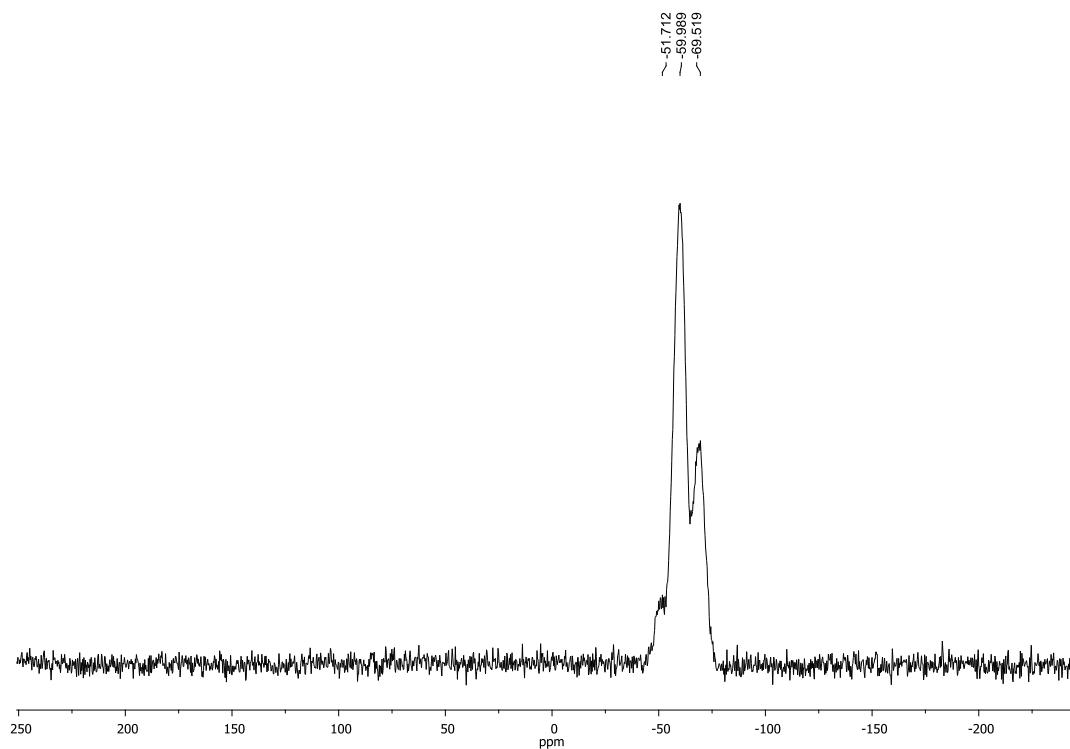


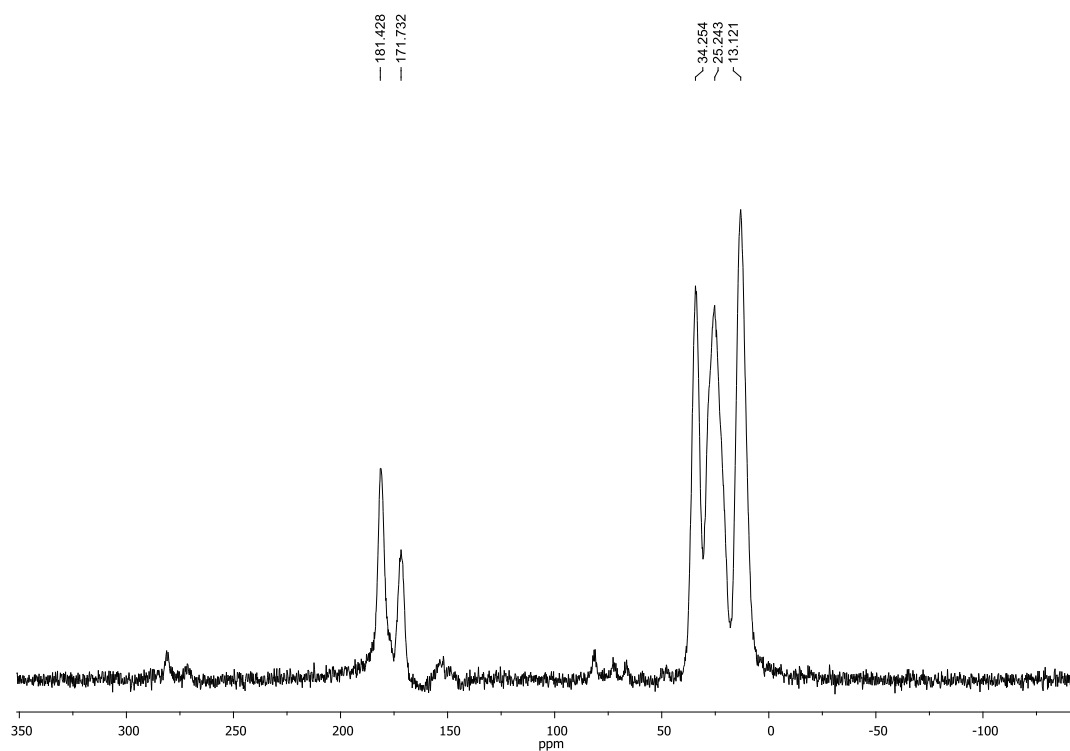
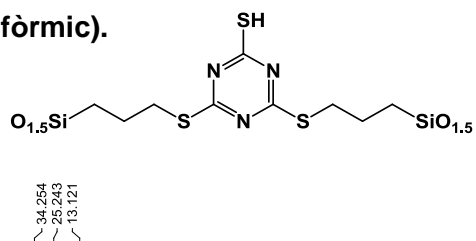
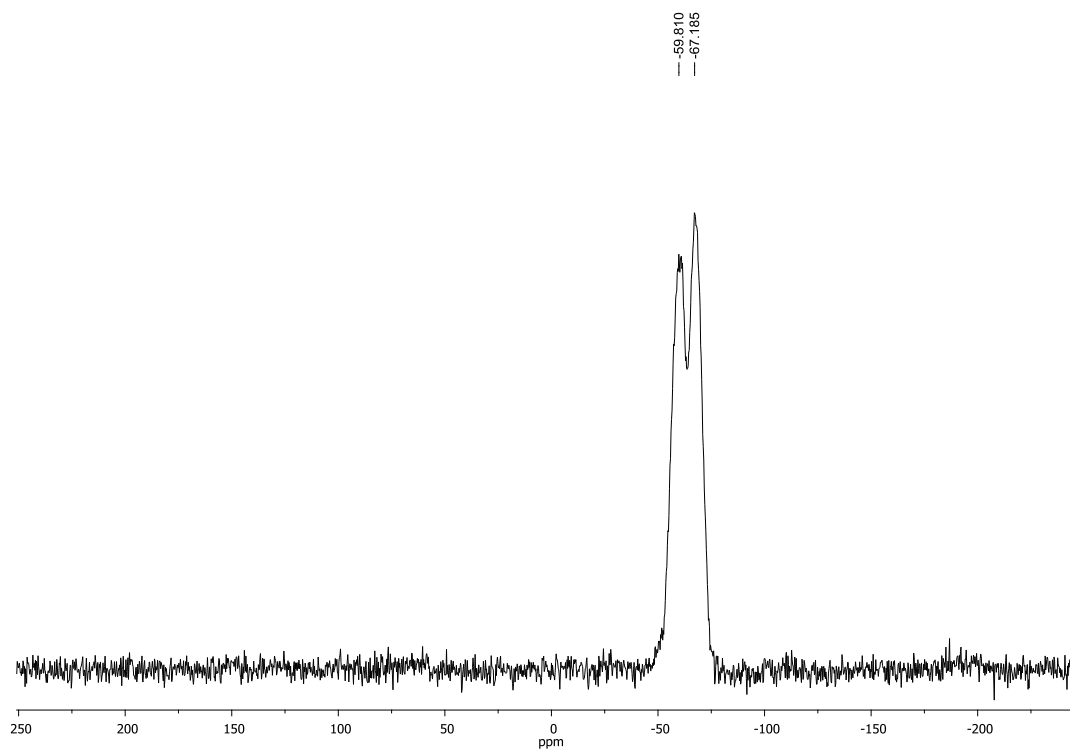
4,6-bis((3-trietoxisilil)propil)tio)-1,3,5-triazina-2-tiol, 13.

¹H-RMN (250 MHz, CDCl₃)

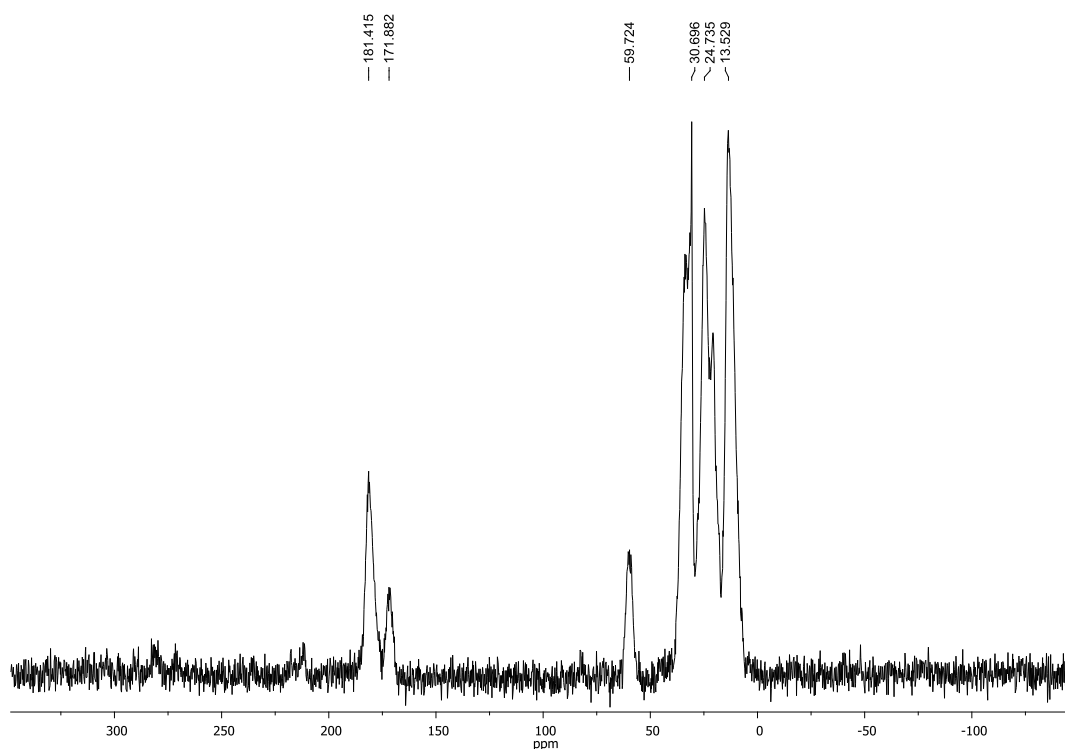
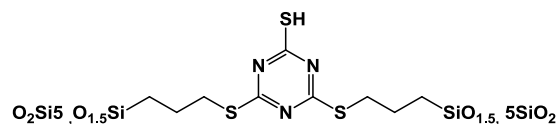
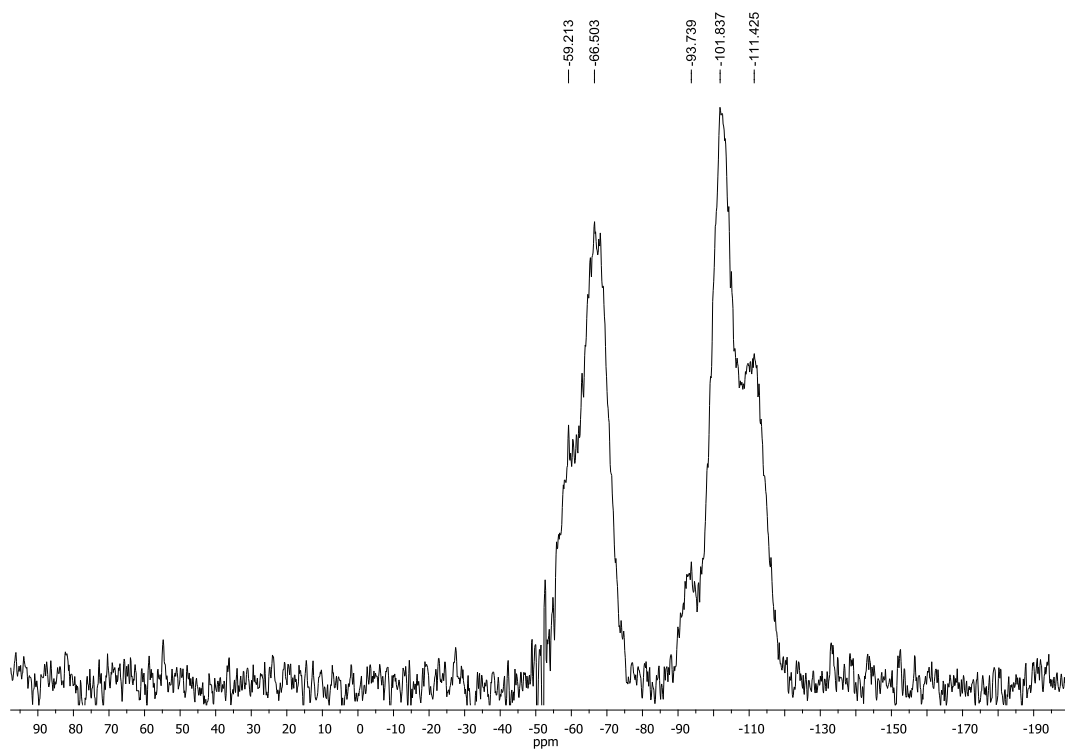
^{13}C -RMN (62.5 MHz, CDCl_3)**IR (ATR)**

Material híbrid orgànic-inorgànic, 14 (medi aquós).

 ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)

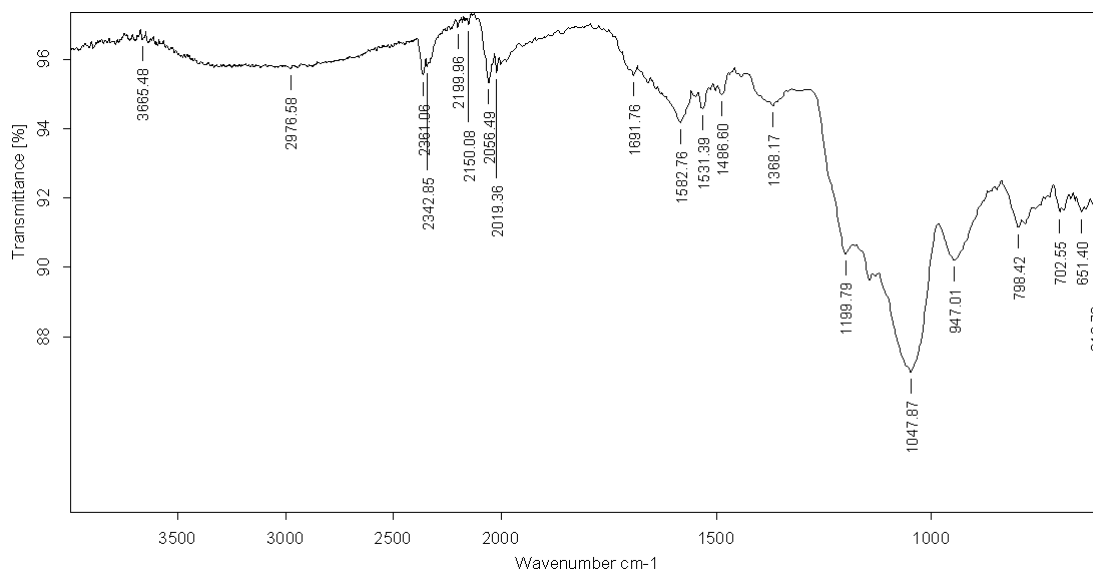
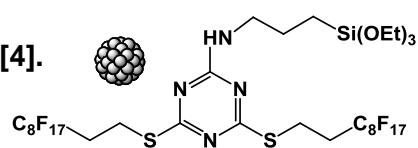
Material híbrid orgànic-inorgànic, 14' (en àcid fòrmic). **^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS)** **^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)**

Material híbrid orgànic-inorgànic, 15.

 ^{13}C -RMN (100.62 MHz, CP-MAS) ^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)

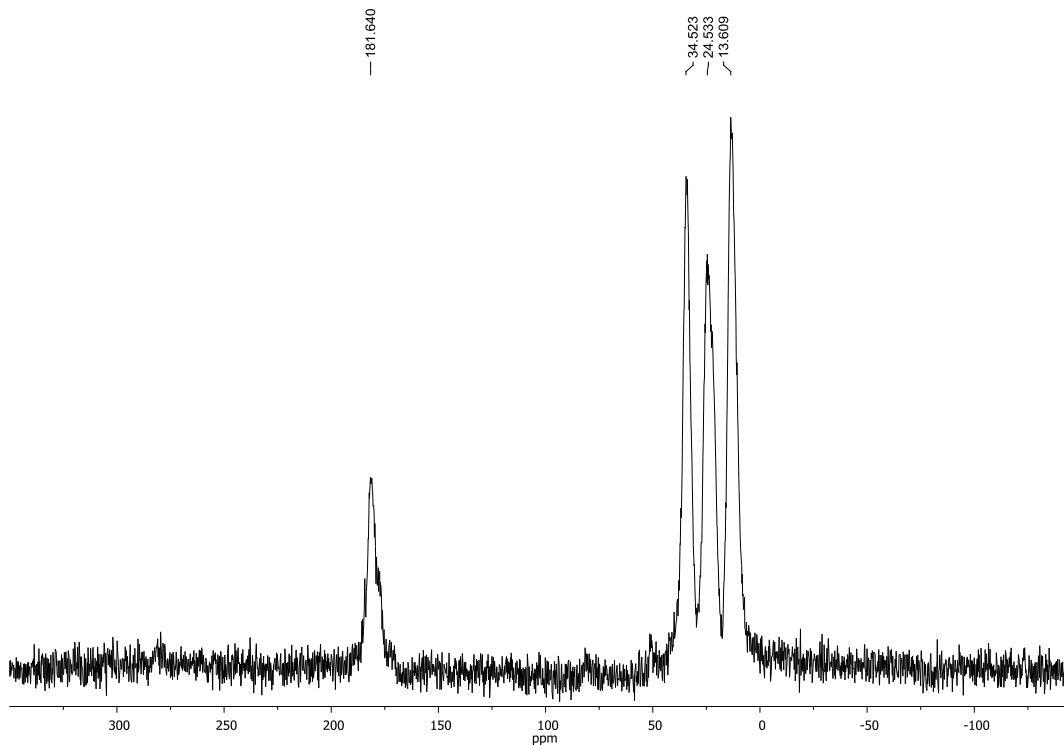
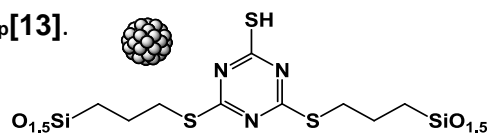
Nanopartícules d'Iridi(0) estabilitzades per 4, Ir_{Np}[4].

IR (ATR)



Nanopartícules d'or estabilitzades per 13, Au_{Np}[13].

¹³C-RMN (100.62 MHz, CP-MAS)



^{29}Si -RMN (79.5 MHz, CP-MAS)